Die

chemische Untersuchung

der

Grubenwetter.

Kurzgefasste Anleitung zur Ausführung von Wetteranalysen

nach einfachen Methoden.

Zum Gebrauche für Bergingenieure bearbeitet

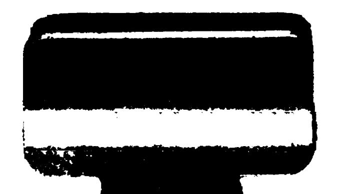
von

Dr. Otto Brunck

a. o. Professor an der K. S. Bergakademie zu Freiberg.

Mit 20 Abbildungen im Text.

Freiberg in Sachsen.
Verlag von Craz & Gerlach (Joh. Stettner).
1900.



Die chemische Untersuchung der Grubenwetter.

Kurzgefasste Anleitung zur Ausführung von Wetteranalysen nach einfachen Methoden.

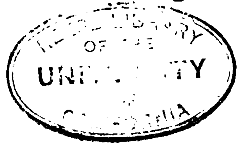
Zum Gebrauche für Bergingenieure bearbeitet

von

Dr. Otto Brunck

a. o. Professor an der K. S. Bergakademie zu Freiberg.

Mit 20 Abbildungen im Text.



Freiberg in Sachsen.

Verlag von Craz & Gerlach (Joh. Stettner).

1900.

Vorwort.

Vor fünfundzwanzig Jahren wurde von Cl. Winkler an der Freiberger Bergakademie das erste Praktikum für technische Gasanalyse eingerichtet und dadurch dieser wichtige Zweig der analytischen Chemie zu einer besonderen Disziplin des chemischen Unterrichts erhoben. Dieses Praktikum, dessen Leitung seit einer Reihe von Jahren in den Händen des Verfassers liegt, ist jedoch ausschliesslich für Hütteningenieure und Chemiker bestimmt und bildet den Abschluss der analytischen Ausbildung des Praktikanten. Daneben stellte sich das Bedürfniss heraus, auch den Studirenden der Bergbaukunde Gelegenheit zu geben, sich mit den Methoden der Gasanalyse, soweit dieselben für die Untersuchung der Grubenwetter in Betracht kommen, vertraut zu machen, und nicht in letzter Linie waren es Wünsche aus der Praxis, welche den Verfasser bewogen, ein spezielles Praktikum zur chemischen Untersuchung von Grubenwettern für Bergingenieure einzurichten. Aber bereits nach dem ersten Jahre machte sich die Nothwendigkeit geltend, den Theilnehmern an demselben einen kurzen Leitfaden in die Hand zu geben, der es ermöglichen sollte, die theoretischen Erläuterungen auf ein Minimum zu beschränken und die knapp bemessene Zeit ausschliesslich zum praktischen Unterricht zu verwenden.

Dient dieser Leitfaden demnach auch in erster Linie Lehrzwecken, so glaube ich mich doch der Hoffnung hingeben zu dürfen, dass er auch einem in der Praxis empfundenen Bedürfnisse entgegenkommt; denn stetig mehrt sich die Zahl derjenigen Kohlenbergwerke, welche Einrichtungen zur regelmässigen, chemischen Untersuchung der Gruben-

wetter treffen, nachdem bei weiterem Vordringen in immer grössere Teufen die Schlagwettergefahr im Zunehmen begriffen ist.

Für die Abfassung des Buches war der Gesichtspunkt maassgebend, dass dasselbe nicht für Chemiker sondern für Bergingenieure bestimmt sei, bei denen zwar die Kenntniss der allgemeinen Chemie, nicht aber eine analytische Ausbildung vorausgesetzt werden kann. Demgemäss musste manches ausführlicher behandelt werden, als dies in einem Lehrbuche der Gasanalyse nothwendig ist, anderes wieder konnte, weil für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht kommend, weggelassen werden. Um die Beschreibung der einzelnen Untersuchungsmethoden nicht zu oft durch theoretische Erörterungen unterbrechen zu müssen, habe ich einen Abschnitt über das Vorkommen und die Eigenschaften der die Grubenwetter zusammensetzenden Gase vorausgeschickt.

Bei der Auswahl der einzelnen Methoden musste ebenso sehr auf erprobte Zuverlässigkeit und Genauigkeit wie auch auf Einfachheit bezüglich der Apparatur und Handhabung Rücksicht genommen werden. Dass ich mich bei der Beschreibung derselben im Allgemeinen an Cl. Winklers Lehrbuch der Technischen Gasanalyse anlehnte, braucht wohl nicht erst betont zu werden.

Für die Anfertigung der Zeichnungen bin ich Herrn cand. rer. met. P. Iwanoff zu Danke verpflichtet.

Freiberg, Ostern 1900.

O. Brunck.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Einleitung 1

I. Die Bestandtheile der Grubenwetter:

1. Sauerstoff 7
2. Stickstoff 12
3. Methan 15
4. Kohlensäure 24
5. Kohlenoxyd 28
6. Wasserstoff 31
7. Schwefelwasserstoff 33
8. Wasserdampf 34

II. Die Probenahme 36

III. Die Bestimmung der wichtigsten Gase 40

A. Die gasvolumetrische Bestimmung . 43

1. Bestimmung des Sauerstoffs 43
   a. Mit dem Apparate von W. Hempel . 45
   b. Mit dem Apparate von Lindemann-Winkler 54
2. Bestimmung der Kohlensäure 56
   a. Mit dem Apparate von W. Hempel . 57
   b. Mit dem Apparate von Cl. Winkler. 58
3. Bestimmung des Kohlenoxyds 59

Seite
B. Die titrimetrische Bestimmung . . . 60
1. Bestimmung der Kohlensäure nach W. Hesse 60
2. Bestimmung des Methans nach Cl. Winkler 70
Probeeintrag in das Arbeitsjournal 78
Die Bestimmung des Kohlenstaubs 79

IV. Die Einrichtung des Arbeitsraumes:

Allgemeines 82
Verzeichniss der nothwendigen Apparate nebst Zubehör 86



Einleitung.

Zahlreich sind die Gefahren, welche den Bergmann und speziell den Kohlenbergmann in seinem Berufe bedrohen. Wasser, Feuer, Gebirgsdruck und gefährliche Wetter, das sind die Feinde, mit denen er in stetem Kampfe lebt. Aber keine dieser Gefahren fürchtet er mehr als die, welche ihm von Seiten der unterirdischen Gase droht, die entweder als schlagende Wetter die Ursache gewaltiger Explosionen bilden, oder durch Hemmung des Athmungsprozesses Gesundheit und Leben des Bergmannes gefährden. Jeder Feind ist leichter zu bekämpfen, wenn man ihm ins Auge sehen kann; die Grubengase aber, die unsichtbaren Produkte der chemischen Zersetzung organischer Substanzen, entziehen sich völlig der Wahrnehmung durch unsere Sinne und wir erkennen ihre Gegenwart in der Regel erst an ihren unheilvollen Wirkungen. Daher war das Bestreben des Kohlenbergmannes von jeher darauf gerichtet, Mittel und Wege zu finden, die Anwesenheit gefährlicher Gase, insbesondere der gefürchteten schlagenden Wetter zu erkennen. Zahlreiche Apparate wurden ersonnen, die dies ermöglichen sollten; aber keiner dieser sogenannten Wetterindikatoren vermochte sich im praktischen Grubenbetriebe einzuführen. Wohl besitzt der Bergmann in seinem Geleuchte einen Warner, der ihm anzeigt, wenn Gefahr von schlagenden Wettern droht oder der verminderte Sauerstoffgehalt der Luft den Athmungsprozess nicht mehr zu unterhalten ver-

mag. Leider beginnt aber die Wirksamkeit der Lampe als Erkennungsmittel gefährlicher Gasgemische erst dann, wenn das Moment der Gefahr bereits gegeben ist, wenn der Gehalt der Grubenluft an diesen Gasen schon eine gefahrdrohende Höhe erreicht hat. Man konstruirte sogenannte Indikatorlampen mit grösserer Empfindlichkeit gegen einen Methangehalt der Luft; aber auch mit ihnen vermochte der Bergmann sich nicht zu befreunden, weil entweder ihre Handhabung zu beschwerlich, oder ihre Angaben unzuverlässig waren.

Als bestes Mittel zur Bekämpfung der Gefahren von Seiten der unterirdischen Gase wurde von jeher eine ausgiebige Versorgung aller Baue einer Grube mit frischen Wettern betrachtet. Längst schon wurde der natürliche Wetterzug durch die Arbeit gewaltiger Ventilatoren unterstützt und die Wetterführung bildet heute einen der wichtigsten Zweige des Betriebes einer Steinkohlengrube. Nachdem die der Steinkohle entströmenden Gase sich einmal nicht beseitigen lassen, sucht man sie durch starke Verdünnung mit atmosphärischer Luft unschädlich zu machen und aus der Grube fortzuführen. Als Maass für die Beurtheilung, ob dieser Zweck in genügender Weise erreicht wird, kann nur der Gehalt der ausziehenden Haupt- und Theilwetterströme an Methan und Kohlensäure dienen; denn dass an einzelnen Stellen der Grube auch bei der denkbar besten Bewetterung nicht einmal vorübergehend eine Steigerung des Methan- oder Kohlensäuregehaltes über das gewollte Maass der Verdünnung vorkommt, ist unvermeidlich. Der ausziehende Hauptwetterstrom repräsentirt gewissermassen den Durchschnitt aus sämmtlichen Abtheilungen der Grube und die Bestimmung seines Gehaltes an Methan und Kohlensäure in Verbindung mit der Messung des den Schacht in der Zeiteinheit passirenden Wettervolumens ermöglichen es, die oft gewaltigen Mengen dieser von einer Steinkohlengrube produzirten Gase zu ermitteln.

Gleichwie der Hüttenmann durch die Analyse der Rauch- oder Ofengase sich von dem richtigen Funktioniren einer Feuerungsanlage überzeugt, so ist der Bergmann in der Lage, durch eine regelmässige Untersuchung der ausziehenden Wetter die Wetterführung seiner Grube zu kontrolliren. Ob die einer Grube zugeführte Menge frischer Wetter eine ungenügende oder vielleicht eine unnöthig grosse ist, was in dem einen Falle eine Gefahr, in dem anderen eine Kraftverschwendung bedeutet, auf diese Frage vermag nur die chemische Analyse Antwort zu geben, ohne die der Bergingenieur auf die rohe Empirie angewiesen ist. Und gerade in diesem Falle können Erfahrungssätze nur einen geringen Werth haben, da das „chemische Temperament“ einer Grube ausserordentlich verschieden ist.

Die regelmässige Untersuchung der ausziehenden Wetter wird den Leiter einer Grube auf jede Störung in der Ventilation derselben aufmerksam machen; sie wird ihn aber auch aufmerksam machen auf eine erhöhte Gasproduktion der Grube, die vielleicht auf das Anfahren eines frischen Flötzes oder eine andere Ursache zurückzuführen ist. Zur Beurtheilung des richtigen Funktionirens der Ventilationsanlage vermag insbesondere der Kohlensäuregehalt Anhaltspunkte zu geben, da dieses Gas sich ungleich regelmässiger aus der Steinkohle entwickelt als das Methan, dessen Menge oft erheblichen Schwankungen unterliegt. Unter allen Umständen wird die Analyse dem Betriebsleiter ein Anwachsen des Methangehaltes anzeigen und ihm die Möglichkeit an die Hand geben, durch zeitweilige vermehrte Zufuhr frischer Wetter eine gefahrdrohende Ansammlung des Gases hintan zu halten.

In richtiger Erkenntniss der Wichtigkeit einer regelmässigen Untersuchung von Wetterproben aus den einzelnen Gruben hat man schon längst in verschiedenen Kohlenrevieren Centralstellen für Schlagwetter-Untersuchungen errichtet, wo in regelmässigem Turnus oder auch in besonderen,

durch die Verhältnisse gebotenen Fällen, von den Grubenverwaltungen eingesandte Gasproben auf ihren Gehalt an Methan und Kohlensäure untersucht werden. So wichtige Aufschlüsse derartige, wenn auch nur innerhalb grösserer Zeiträume wiederholte Analysen für die Beurtheilung der Schlagwettersicherheit einer Grube geben, so können sie doch nicht zur eigentlichen Betriebskontrolle der Wetterführung derselben dienen. Die Analyse wird diese Aufgabe nur dann erfüllen, wenn der Betriebsleiter in jedem Augenblicke, wo es ihm nothwendig erscheint, eine chemische Wetteruntersuchung anordnen und in kürzester Frist die Ergebnisse derselben erhalten kann. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die Analyse auf der Grube selbst ausgeführt wird.

So wenig nun die klassischen Methoden der exakten Gasanalyse, die wir Robert Bunsen verdanken, Eingang in die Praxis fanden zur Untersuchung der gasförmigen Produkte, welche bei chemischen und hüttenmännischen Prozessen auftreten, ebenso wenig werden Methoden zur Untersuchung von Grubenwettern, welche in wissenschaftlichen Laboratorien unter Anwendung subtiler Apparate von einem geübten Chemiker gehandhabt, befriedigende Resultate liefern, sich auf der Grube einbürgern. Gerade wie die Gasanalyse erst begann, ihren siegreichen Einzug in die chemischen Fabriken und Hüttenbetriebe zu halten, nachdem man es unternommen hatte, Methoden zur chemischen Untersuchung der Industriegase auszuarbeiten, welche den Bedürfnissen der Praxis angepasst waren, ebenso wird auch die Wetteranalyse nur dann auf der Steinkohlengrube heimisch werden können, wenn sie sich solcher Methoden bedient, welche unter Anwendung einfacher Apparate auch in den Händen eines Mindergeübten verlässige Resultate mit einer den Anforderungen der Praxis entsprechenden Genauigkeit liefert. Dass eine derartige Wetteruntersuchung keinen grossen Aufwand an Zeit benöthigen darf, ist eine

weitere Forderung, die an eine Methode der technischen Wetteranalyse gestellt werden muss.

Wenn man auf dem Gebiete der technischen Gasanalyse Umschau hält nach solchen Methoden, welche zur Untersuchung von Grubenwettern in gedachter Weise geeignet erscheinen, so findet man für alle wichtigen Gase Analysenmethoden, die den Anforderungen des praktischen Grubenbetriebes entsprechen, welche bei einfachster Handhabung Resultate liefern, die in manchen Fällen, z. B. gerade bei dem wichtigsten aller in Steinkohlengruben vorkommenden Gase, dem Methan, bezüglich ihrer Genauigkeit hinter denen der feinsten Methoden der exakten Gasanalyse nicht zurückstehen.

Der Bergingenieur wird sich mit diesen Methoden der technischen Wetteranalyse, sobald er einmal die Scheu vor der ihm ungewohnten Thätigkeit überwunden hat, rasch befreunden und sie als wichtiges Hilfsmittel für die Sicherheit des Betriebes der ihm unterstellten Grube schätzen lernen.

I. Die Bestandtheile der Grubenwetter.

1. Sauerstoff.

Das wichtigste Gas für die Bewohner unseres Planeten ist der Sauerstoff, ohne den kein thierisches Leben möglich ist; er wurde daher von den älteren Chemikern auch als „Lebensluft" bezeichnet. In freiem Zustande bildet er den wesentlichsten Bestandtheil unserer Atmosphäre, in der er in einer Menge von 20,94 Volumprozenten enthalten ist, während der Rest der Hauptsache nach aus Stickstoff besteht. Obgleich die Luft nur ein mechanisches Gemenge von Gasen darstellt und nicht, wie man früher glaubte, eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff ist, so zeigt der Sauerstoffgehalt derselben doch eine ganz merkwürdige Konstanz. Trotz des ungeheuern täglichen Verbrauches von Sauerstoff auf der Erde konnten Schwankungen in der Zusammensetzung unserer Atmosphäre nicht nachgewiesen werden. Die Pflanzenwelt ist es, welche durch ihre Sauerstoffproduktion dem Konsume vollständig das Gleichgewicht hält, und die ausgezeichnete gegenseitige Diffusionsfähigkeit der atmosphärischen Gase bringt geringe lokale Aenderungen sehr rasch zum Ausgleich.

Wo jedoch ein ungehinderter, freier Austausch eingeschlossener Luftmassen mit der Atmosphäre nicht stattfinden kann, sind beträchtliche Aenderungen in der chemischen Zusammensetzung sehr leicht möglich und die Menge des Sauerstoffs kann durch fortgesetzten Verbrauch erheblich unter den Normalgehalt sinken. Hingegen ist ein nennenswerthes Anwachsen über denselben bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Die Grubenluft ist ärmer an Sauerstoff als die atmosphärische

Luft und die Differenz im Gehalte zwischen den ein- und ausziehenden Wettern kann bei Kohlengruben bis zu mehreren Prozenten anwachsen. Sehr sauerstoffarme Grubenluft bezeichnet der Bergmann als „matte Wetter“. Der Sauerstoffverbrauch in der Grube ist nur zum geringsten Theile auf den Athmungsprozess der Arbeiter und das Brennen der Lampen, der Hauptsache nach aber auf die Selbstoxydation der Kohle zurück zu führen.

Der Sauerstoff ist ein vollkommen farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das wir mit unseren Sinnen von der atmosphärischen Luft nicht unterscheiden können. Es ist etwas schwerer als dieselbe; sein spez. Gewicht, auf Luft = 1 bezogen, beträgt bei 0° und 760 mm Druck, dem sogenannten Normalzustande der Gase, 1,105 unter einer geographischen Breite von 45°. Ein Liter Sauerstoff wiegt im Normalzustande 1,429 Gramm. Unterhalb — 118°, der kritischen Temperatur dieses Gases, lässt sich der Sauerstoff durch Druck zu einer bläulichen Flüssigkeit verdichten, welche bei — 184° siedet. Bei einer Temperatur von — 200° verflüssigt sich derselbe schon unter Atmosphärendruck. Seine Löslichkeit in Wasser ist nur sehr gering: 100 Theile Wasser lösen bei 15° 0,0299 Theile Sauerstoff.

Der Sauerstoff besitzt eine grosse, chemische Verwandtschaft zu fast allen Elementen. Mit einigen verbindet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei den meisten ist es nothwendig, durch äussere Wärmezufuhr den Vereinigungsprozess einzuleiten, der sich aber dann häufig mit grosser Heftigkeit und unter starker Wärmeentwicklung vollzieht. Die langsame und ruhige Verbindung des Sauerstoffs mit anderen Elementen bezeichnen wir als Oxydation, während wir die heftige, sich unter Feuererscheinung vollziehende, Verbrennung nennen. Mit brennbaren Gasen bildet der Sauerstoff Gemenge, welche, wenn beide Komponenten in einem bestimmten Mengeverhältnisse stehen, durch eine Flamme, durch den elektrischen Funken oder durch glühende

Drähte zur Entzündung gebracht, explodiren. Die Entzündungstemperatur ist, wie für die festen und flüssigen Körper, so auch für die einzelnen Gasgemische, sehr verschieden.

Von der Eigenschaft des Sauerstoffs, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit manchen Stoffen zu verbinden, machen wir in der Gasanalyse Gebrauch, indem wir das sauerstoffhaltige Gasgemisch mit dem betreffenden Körper in Berührung bringen, wobei der Sauerstoff absorbirt wird und das Gas eine der Menge desselben entsprechende Volumverminderung erfährt. Ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Sauerstoff ist gelber Phosphor, der sich in feuchtem Zustande bei Zimmertemperatur mit jenem zu einem Gemische von phosphoriger Säure und Phosphorsäure vereinigt, das sich in Wasser leicht löst. Die Reaktion ist von einer eigenthümlichen Lichterscheinung begleitet, die sich im Dunkeln schön beobachten lässt. In dem Augenblicke, wo aller Sauerstoff verschwunden ist, hört das Leuchten des Phosphors, welches von verbrennendem Phosphordampf herrührt, auf. Der Beginn der Absorption giebt sich auch durch das Auftreten weisser Nebel von phosphoriger Säure zu erkennen, die sich nur langsam abklären, aber wegen ihres geringen Partialdruckes das Volumen des Gasrestes nicht beeinflussen. Bei Zimmertemperatur vollzieht sich die Absorption innerhalb weniger Minuten; unterhalb 16° C. findet bereits eine merkliche Verlangsamung derselben statt, die mit sinkender Temperatur immer mehr zunimmt, und bei 8° hört die Reaktion ganz auf.

Merkwürdiger Weise erfolgt die Absorption schwieriger mit zunehmender Konzentration der Sauerstoffmoleküle in einem Gasgemische und es bedarf einer erhöhten Temperatur, um die Reaktion einzuleiten, die aber, wenn einmal begonnen, dann sehr schnell verläuft. In reinem Sauerstoff beginnt die Absorption erst bei einer Temperatur von 23°, welche sich infolge der Reaktionswärme bis zum Schmelzen

des Phosphors steigert. Mitunter vollzieht sich dann die Verbindung sogar explosionsartig unter Feuererscheinung. Normal verläuft die Reaktion auch, wenn die Verdünnung des Sauerstoffes anstatt durch ein indifferentes Gas durch Druckverminderung erfolgt.

Die Verwendung des Phosphors in der Gasanalyse wird leider dadurch etwas eingeschränkt, dass manche Gase und Dämpfe, auch wenn sie in nur sehr geringer Menge vorhanden sind, die Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor vollständig verhindern. Es sind dies namentlich Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Chlor, die Dämpfe von Benzin, Petroleum und besonders die in letzteren enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Dagegen können Methan, Aethan und die höheren gesättigten Kohlenwasserstoffe selbst in sehr grosser Menge vorhanden sein, ohne auch nur den mindesten Einfluss auf die Reaktion auszuüben. Auffallend ist, dass die Absorption durch die Gegenwart störender Gase nicht etwa verlangsamt oder unvollständig wird, sondern dass sie entweder normal verläuft oder ganz ausbleibt. Tritt die Nebelbildung einmal ein, dann kann man sich auch darauf verlassen, dass der Sauerstoff vollständig absorbirt wird. Hingegen darf bei der Analyse eines Gasgemisches unbekannter Zusammensetzung niemals aus dem Nichteintreten der Reaktion auf die Abwesenheit von Sauerstoff geschlossen werden.

Für die Analyse von Grubenwettern eignet sich der Phosphor in ausgezeichneter Weise. Nur bei der Untersuchung von Brandwettern oder Nachschwaden von Kohlenstaubexplosionen, wo den Verbrennungsgasen die flüchtigen Destillationsprodukte der Kohle oder des Holzes beigemengt sein können, bedient man sich lieber eines anderen Absorptionsmittels für Sauerstoff.

Ein solches von ganz allgemeiner Verwendbarkeit ist die Pyrogallussäure, eine organische Substanz. Dieselbe stellt ein weisses, sehr leichtes, krystallinisches Pulver dar,

das sich beim Stehen am Lichte etwas bräunt und in Wasser mit grosser Leichtigkeit löst. Während das Absorptionsvermögen der wässerigen Lösung für Sauerstoff nur gering ist, wächst dasselbe ganz ausserordentlich in alkalischer Lösung. Schüttelt man eine Auflösung von Pyrogallussäure in überschüssiger Kalilauge mit einem sauerstoffhaltigen Gasgemische, so verschwindet aller Sauerstoff in wenigen Minuten, während sich die Flüssigkeit unter Bildung komplizirter Oxydationsprodukte tief braun färbt. Erreicht die Pyrogallussäure auch nicht den Phosphor in der Absorptionsfähigkeit und Bequemlichkeit der Handhabung, so besitzt sie vor jenem den Vorzug, dass ihre Wirkung durch die Anwesenheit anderer Gase nicht beeinflusst wird und auch niedrige Temperaturen ihr Absorptionsvermögen nicht nennenswerth herabsetzen.

Die physiologische Bedeutung des Sauerstoffs beruht auf seiner Fähigkeit, die aufgenommenen Nährstoffe im thierischen Organismus zu oxydiren unter Entwicklung von Wärme. Er ist somit das unentbehrlichste Nahrungsmittel, die wichtigste Kraftquelle. Der eingeathmete Sauerstoff wird in der Lunge vom Blute aufgenommen, wobei das in demselben enthaltene Hämoglobin in eine sehr lockere chemische Verbindung, das Oxyhämoglobin übergeht, das dem Blute eine hellere Farbe ertheilt. Als solches wird der Sauerstoff nach der Peripherie des menschlichen Körpers transportirt, wo in den Blutkapillaren das Oxyhämoglobin wieder in Hämoglobin und Sauerstoff zerfällt, der im status nascens die aufgenommenen Nährstoffe oxydirt, während das Hämoglobin in dem dunkeln venösen Blute wiederum zur Lunge zurückkehrt, um sich dort von Neuem mit Sauerstoff zu beladen und in helles arterielles Blut überzugehen. Die Sättigung des Hämoglobins mit Sauerstoff vermag in der Lunge nur dann sich zu vollziehen, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs in der eingeathmeten Luft ein genügend grosser ist. Versuche haben ergeben, dass derselbe bis auf

die Hälfte des gewöhnlichen verringert werden kann ohne Schädigung der Gesundheit. Erst, wenn der Sauerstoffgehalt der Luft auf 12 Prozent gesunken ist, stellen sich Athembeschwerden ein; bei 10 Prozent werden die Lippen bläulich; bei etwa 6 Prozent tritt heftiges Herzklopfen und Bewusstlosigkeit ein, die nach kurzer Zeit in Tod übergeht. In Uebereinstimmung damit stehen die Erfahrungen, dass bei Ballonfahrten oder Bergbesteigungen Athembeschwerden erst eintreten in einer Höhe von etwa 5000 Metern, wo der Atmosphärendruck nur mehr die Hälfte des Normaldruckes beträgt und demnach der Partialdruck des Sauerstoffes in der eingeathmeten Luft ebenfalls auf die Hälfte gesunken ist. Umgekehrt vermag eine Erhöhung des Luftdruckes eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes theilweise zu kompensiren. Daraus folgt, dass in grosser Teufe eine Verarmung der Athmungsluft an Sauerstoff leichter ertragen werden kann als über Tage. Der Partialdruck des Sauerstoffs in der eingeathmeten Luft kann ohne Schädigung der Gesundheit auf das dreifache steigen und selbst reiner Sauerstoff wird von den Respirationsorganen ohne Schaden längere Zeit vertragen. Da nun in reinem Sauerstoff das Blut sich fünfmal so rasch mit diesem Gase sättigt als in Luft, so lässt man bei Wiederbelebungsversuchen an aus Sauerstoffmangel Erstickten diese reinen Sauerstoff einathmen, der, in stählernen Flaschen verdichtet, Handelsartikel ist.

2. Stickstoff.

Von allen Stoffen, welche in gasförmigem Zustande auf der Erde vorkommen, nimmt hinsichtlich der Quantität der Stickstoff die erste Stelle ein. Besteht doch unsere Atmosphäre zu beinahe vier Fünftel ihres Volumens aus Stickstoff. Genau genommen enthält die Luft davon 78,40 Volumprozente. Wie schon der Sauerstoffgehalt der Luft ein sehr konstanter ist, so ist es der Gehalt an Stickstoff fast in noch höherem

Grade, da dieser sich an den gewaltigen, chemischen Umsetzungen, die sich ununterbrochen auf unserm Planeten vollziehen, so gut wie gar nicht betheiligt. Nur gewisse Pflanzenarten vermögen unter der Mithilfe von Bakterien den Stickstoff aus der Luft aufzunehmen, um ihn zum Aufbau des Eiweissmoleküles zu verwenden.

Eine Anreicherung des Stickstoffgehaltes der Luft findet statt, wo Sauerstoff verbraucht wird, ohne dass ein entsprechendes Volumen Kohlensäure an dessen Stelle tritt. In den Grubenwettern ist das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff durchaus nicht das gleiche wie in der atmosphärischen Luft und die ausziehenden Wetter weisen in der Regel einen Gehalt an Stickstoff auf, der beträchtlich höher ist im Verhältniss zum Sauerstoff wie in den einziehenden Wettern. Der Grund liegt einerseits in der theilweisen Absorption des Sauerstoffs durch die Kohle, in dem Verbrauche desselben beim Athmungs- und Verbrennungsprozess, andererseits findet aber auch ein positiver Zuwachs an Stickstoff statt, indem die von der Kohle exhalirten Gase freien Stickstoff enthalten, der nicht aus der Luft stammt, sondern sich beim Karbonisationsprozesse der Pflanzen aus dem Eiweisse derselben bildete. Auch die Bläsergase enthalten oft beträchtliche Mengen von Stickstoff. Die in England mit dem Namen „black damp“ bezeichneten Gasansammlungen bestehen nur aus Stickstoff und Kohlensäure. Man fand in einem solchen Gasgemische bei der Analyse 87 Prozent Stickstoff und 13 Prozent Kohlensäure. Hier stammt aber der Stickstoff wahrscheinlich aus der Luft, welcher unter besonders günstigen Umständen allmählich durch die Kohle aller Sauerstoff entzogen wurde, während an seine Stelle das Oxydationsprodukt der Kohle, die Kohlensäure, trat.

Die physikalischen Eigenschaften des Stickstoffs weichen von denen des Sauerstoffs nicht sehr ab. Gleich diesem ist er ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas. Sein

spezifisches Gewicht ist etwas niedriger, nämlich 0,970. 1 Liter Stickstoff wiegt im Normalzustande 1,255 g. Unterhalb seiner kritischen Temperatur, — 146°, lässt sich das Gas durch Druck verflüssigen. Die farblose Flüssigkeit siedet schon bei — 194°. Lässt man daher verflüssigte Luft bei Atmosphärendruck stehen, so verdampft zuerst fast reiner Stickstoff und schliesslich hinterbleibt ein Gemisch, in welchem das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff beinahe das umgekehrte ist wie in der Luft. Die Löslichkeit des Stickstoffs in Wasser ist nur etwa halb so gross wie die des Sauerstoffs.

In chemischer Hinsicht ist der Stickstoff unter den Gasen der direkte Antipode des Sauerstoffs. Im Gegensatze zu diesem zeigt er eine äusserst geringe Verwandtschaft zu anderen Elementen. Bei gewöhnlicher Temperatur verhält er sich zu allen Stoffen völlig indifferent und nur bei Glühhitze vermag er sich mit einigen wenigen Substanzen, z. B. den Leichtmetallen Lithium, Magnesium und Calcium, zu verbinden. Wir besitzen daher in der technischen Gasanalyse kein praktisches Absorptionsmittel für Stickstoff, sondern sind genöthigt, den nach Entfernung aller absorbirbaren und verbrennbaren Gasbestandtheile verbleibenden Rest als Stickstoff in Rechnung zu setzen.

Wir begehen dabei einen kleinen Fehler; denn neuere Forschungen haben ergeben, dass die Atmosphäre noch verschiedene, dem Stickstoff ausserordentlich ähnliche, elementare Gase enthält, die aber bis auf eines nur in verschwindender Menge vorkommen. Dieses eine aber, das Argon (von dem griechischen Worte ἀργός = träge) ist in der Luft in einer Menge von 0,63 Volumprozenten enthalten; es macht demnach, da sein spezifisches Gewicht 1,38 beträgt, ungefähr ein Prozent der Gesammtmasse des Stickstoffs aus. Gegen chemische Agentien ist es noch weniger reaktionsfähig als jener, indem es sich auch bei Glühhitze mit keinem Elemente verbindet. Da in den zu untersuchenden Gas-

gemischen fast der gesammte Stickstoff aus der atmosphärischen Luft stammt, so müssten wir eigentlich immer etwa 0,8 Volumprozent von dem gefundenen Stickstoffe in Abzug bringen und als Argon in Rechnung setzen. Praktisch ist jedoch dies wegen der Aehnlichkeit beider Gase völlig belanglos und beide werden daher stets zusammen als Stickstoff berechnet.

Ebensowenig wie die Verbrennung vermag der Stickstoff die Athmung zu unterhalten. In einer Atmosphäre von reinem Stickstoff sterben Menschen und Thiere sehr schnell, aber nur aus Mangel an Sauerstoff, nicht etwa weil Stickstoff irgend welche toxische Wirkungen auf den Organismus ausübte. Dass Stickstoff kein Gift sein kann, beweist schon der Umstand, dass ununterbrochen grosse Mengen desselben die Lungen passiren. Die Verwandtschaft des Hämoglobins zum Stickstoff ist so gering, dass trotzdem die eingeathmete Luft hiervon viermal so viel enthält als Sauerstoff, doch nur dieser allein herausgenommen wird und in dem Blute nicht mehr Stickstoff enthalten ist, wie in jeder Flüssigkeit, die mit Luft in innige Berührung kommt.

3. Methan.

Das Methan oder Sumpfgas ist nächst den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft für den Bergmann das wichtigste Gas; es ist das „Grubengas“ *κατ᾽ ἐξοχήν*. Es bildet sich, wenn organische Substanzen unter Abschluss von Luft aber bei Gegenwart von Wasser sich zersetzen und zwar scheint vorzugsweise die vegetabile Faser zur Bildung dieses Gases zu neigen. Man findet es daher am Boden von Sümpfen, woraus es in Blasen entweicht, wenn man den Schlamm mit einem Stocke aufrührt. In gewaltiger Menge tritt das Methan in den Kohlenflötzen auf, den Produkten solcher Zersetzungsprozesse aus vergangenen Bildungsperioden unseres Erdballs. Dort findet es sich eingeschlossen in

grösseren Hohlräumen, namentlich in Spalten und Klüften des Nebengesteins, und tritt beim Anfahren eines solchen Gasreservoirs mit pfeifendem Geräusch als sogenannter Bläser aus. Derartige Gasansammlungen sind mitunter so enorm, dass der Bläser gefasst werden kann und eine oft Jahre lang ohne Unterbrechung strömende Gasquelle bildet. Der Gehalt der Bläsergase an Methan ist sehr wechselnd: mitunter bestehen sie aus fast reinem Methan, meist ist dies jedoch gemengt mit Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. Die weitaus grössere Menge des in den Flötzen enthaltenen Methans erfüllt gleichmässig die Poren der Kohle und entweicht aus den entblössten Kohlenstössen mit eigenthümlichem, knisterndem Geräusche, das der Bergmann als „Krebsen" bezeichnet. Dieses in der Kohle verdichtete Gas steht oft unter sehr beträchtlichem Drucke; bei Bohrversuchen in fester Kohle konnten in dem Bohrloche Spannungen bis zu 30 Atmosphären konstatirt werden. Der Gasgehalt der Kohlenarten ist sehr verschieden. Man gewinnt einen Begriff von demselben, wenn man die täglich auf einer Grube zum Ausziehen gebrachten Methanmengen mit einander vergleicht. Selbst in gasarmer Kohle belaufen sich dieselben auf 1000 cbm und mehr, ein Betrag, der in gasreicher Kohle auf das 25fache, ja sogar bei grossen Gruben auf das 50fache anwachsen kann. Um sich ein Bild von einer solch gewaltigen Masse brennbaren Gases machen zu können, sei erwähnt, dass die gesammte tägliche Leuchtgasproduktion der Stadt München etwa 45000 cbm beträgt.

In verlassenen Bauen vieler Gruben, im sogenannten „alten Manne" enthält die Luft nicht selten einen ganz bedeutenden Gehalt an Methan, das in diesem Falle jedoch nur zum kleinsten Theile aus der Kohle stammt, der Hauptsache nach vielmehr von faulendem Grubenholze herrührt.

Auch als Zersetzungsprodukt thierischer Substanz tritt das Methan in grossen Massen auf. So bestehen die Gas-

quellen der Petroleumdistrikte, wie die, welche die sogenannten heiligen Feuer von Baku speisen, und das pennsylvanische „Naturgas“ hauptsächlich aus Methan; letzteres enthält hiervon etwa 80 Prozent. Ausnahmsweise findet sich Methan in Gaseinschlüssen des Steinsalzes, ja sogar des Pyrits und der Zinkblende.

Das Methan ist ein völlig farbloses und in ganz reinem Zustande auch geruchloses Gas. Der eigenthümliche Geruch des auf künstlichem Wege dargestellten und mitunter auch des natürlich vorkommenden Methans rührt entweder von andern beigemengten Kohlenstoffverbindungen oder auch von Spuren Schwefelwasserstoff her. Das Methan ist ausserordentlich viel leichter als Sauerstoff und Stickstoff; sein spez. Gewicht beträgt 0,553, sein Litergewicht im Normalzustande 0,715 g. Es lässt sich leichter verflüssigen als jene Gase; unterhalb —82° kann es durch Druck zu einer bei —164° siedenden farblosen Flüssigkeit verdichtet werden. In Wasser löst es sich nur wenig; 1 Vol. Wasser vermag bei Zimmertemperatur 0,035 Vol. Methan aufzunehmen.

In chemischer Hinsicht stellt das Methan den einfachsten Repräsentanten der sogenannten gesättigten Kohlenwasserstoffe dar, welche alle nach der Formel $C_n H_{2n+2}$ zusammengesetzt sind. Es besteht aus nur einem Kohlenstoffatom, dessen sämmtliche vier Valenzen durch vier Wasserstoffatome gesättigt sind. Wie alle Glieder dieser Reihe hat es eine sehr geringe chemische Verwandtschaft zu anderen Elementen und Verbindungen. Daher werden auch die nach dem Typus des Methans zusammengesetzten gesättigten Kohlenwasserstoffe als „Paraffine“ bezeichnet (von parum, wenig und affinis, verwandt), obschon man für gewöhnlich nur die höheren Glieder dieser Reihe, welche bei Zimmertemperatur fest sind, darunter versteht. Infolge dieser chemischen Indifferenz besitzen wir auch kein Absorptionsmittel für Methan.

Das Methan unterhält die Verbrennung nicht, ist aber selbst brennbar. In einem Ueberschusse von Luft verbrennt es mit rein blauer Flamme. Entzündet man das aus einer Röhre ausströmende Gas, so ist die Flamme in ihrem unteren Theile bläulich, an der Spitze gelb gefärbt. Die Verbrennung verläuft nach der Formel

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O.$$

Drücken wir die Gleichung nach Volumverhältnissen aus, dann verbindet sich

1 Vol. Methan mit 2 Vol. Sauerstoff zu 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf.

1 Vol. Methan bedarf also zur vollständigen Verbrennung 2 Vol. Sauerstoff oder rund 10 Vol. Luft. Wird das Gas vorher mit Sauerstoff oder Luft gemischt und dann zur Entzündung gebracht, so explodirt das Gemisch und zwar um so heftiger, je mehr sich das Mengenverhältniss der Komponenten dem durch obige Gleichung ausgedrückten nähert. Derartige Methan-Luftgemische bilden die vom Bergmanne mit Recht so gefürchteten schlagenden Wetter oder Schlagwetter. Streng genommen versteht man darunter nur die explosibeln Methan-Luftgemische; in der Praxis bezeichnet man aber methanhaltige Wetter überhaupt als Schlagwetter, versteht darunter wohl auch das Methan selbst. So spricht man oft von so und so viel Prozent Schlagwetter, wobei natürlich Methan gemeint ist.

Das Gemisch von Methan und Luft bedarf wie jedes brennbare Gas einer bestimmten Temperatur, um sich zu entzünden. Die Entzündungstemperatur desselben liegt bei 740°. Wird die Flamme unter dieser Temperatur abgekühlt, so erlischt sie. Auf diesem Principe beruht die Konstruktion der Davy'schen Sicherheitslampe. Bei dieser ist die Flamme des Brenners von einem Gehäuse aus engmaschigem Drahtgewebe umgeben, welches der Luft freien Durchgang gestattet. Bringt man die Lampe in ein explosibeles Schlagwettergemisch, so dringen die Gase in das Innere der Lampe

und entzünden sich an der Flamme. Die Entzündung vermag sich jedoch nicht nach aussen fortzupflanzen, da die Flamme sich bei der Berührung mit den die Wärme gut leitenden Metalldrähten so weit abkühlt, dass sie erlischt. Durch fortgesetzte Gasverbrennung im Innern der Lampe kann jedoch soviel Hitze erzeugt werden, dass die Drähte ins Glühen kommen und ihren Zweck nicht mehr erfüllen. Die Flamme kann dann, namentlich wenn starker Zug vorhanden ist, nach aussen durchschlagen und eine Explosion herbeiführen.

Das Maximum der Explosionskraft erreicht ein Schlagwettergemisch bei einem Gehalte von 9,38 Prozent Methan. In dem Maasse, als das Gemisch durch einen Luftüberschuss verdünnt wird, verringert sich die Explosionswirkung und wenn der Methangehalt unter 6 Prozent herabgesunken ist, explodirt das Gasgemisch überhaupt nicht mehr. Der Raum zwischen zwei benachbarten Methanmolekülen ist dann durch die dazwischen gelagerten Stickstoff- und überschüssigen Sauerstoffmoleküle so gross geworden, dass die Verbrennungswärme eines entzündeten Methanmoleküles von jenen absorbirt wird und nicht mehr hinreicht, das nächste Methanmoleküle zur Entzündung zu bringen; die Verbrennung kann sich nicht mehr von einem Punkte durch die ganze Gasmasse fortpflanzen. Diese Entfernung der Methanmoleküle von einander kann aber auch anstatt durch Verdünnung mit überschüssiger Luft durch Druckverminderung hervorgebracht werden und die Wirkung ist genau die gleiche. Ein Schlagwettergemisch mit 7,5 Prozent Methan, das unter Atmosphärendruck mit Heftigkeit explodirt, kann bei einem Unterdrucke von nur 200 mm nicht mehr zur Explosion gebracht werden. Umgekehrt wird durch Druckerhöhung die untere Explosionsgrenze eines Methan-Luftgemisches erheblich herabgedrückt. Daher können in grosser Teufe auch Schlagwetter mit weniger als 6 Prozent Methan explosionsfähig werden.

Ebenso wie ein Luftüberschuss wirkt ein Methanüberschuss. Ueber 9,38 Prozent Methan hinaus wird die Verbrennung allmählich immer unvollständiger und ein über 15 Prozent Methan haltendes Gasgemisch ist wohl noch entzündbar, explodirt aber nicht mehr.

Bei fortgesetzter Wärmezufuhr von aussen wird auch in einem armen Gasgemische allmählich alles Methan verbrannt, z. B. in Berührung mit glühendem Metalle oder mit einer Flamme, wobei letztere charakteristische Veränderungen erleidet, welche zur Erkennung des Methans dienen. Brennt eine Flamme in methanhaltiger Luft, so findet in einer bestimmten Zone um die Flamme Verbrennung des Methans statt und dieselbe wird um so breiter sein, je grösser der Gehalt der Luft an Methan und je heisser die Flamme ist. Für das Auge erscheint diese Verbrennungszone als ein bläulicher Lichtkegel, eine sogenannte Aureole, die um so deutlicher sichtbar ist, je geringer die Leuchtkraft der Flamme ist. Zwar zeigt sich diese Aureole auch, wenn andere brennbare Gase vorhanden sind. Da dies jedoch in Grubenwettern höchst selten der Fall ist und, wenn ja solche Gase ausser Methan vorhanden sind, ihre Menge diesem gegenüber verschwindet, so kann man aus dem Auftreten einer Aureole an der Flamme der Grubenlampe auf die Anwesenheit von Methan schliessen und bei einiger Uebung sogar aus der Grösse und Form der Aureole auf die ungefähre Menge desselben. Es ist ein glückliches Zusammentreffen, dass der unzertrennliche Begleiter des Bergmanns in der Grube, sein Geleuchte, ihn auf die Gegenwart seines furchtbarsten Feindes, der schlagenden Wetter, aufmerksam macht.

Die verschiedenen Lampenkonstruktionen eignen sich nicht alle gleich gut zum „Indiziren", wie man die Prüfung auf Anwesenheit von Schlagwettern mittelst der Lampe nennt. Mit der Wolff'schen Benzinlampe lassen sich bei vollständig reduzirter Flamme 2 Prozent Methan noch mit Sicherheit erkennen und ein geübter Beobachter wird auch

bei noch etwas geringerem Gehalte eine Veränderung der Flamme wahrnehmen. Indess sind unter 2 Prozent die Angaben unzuverlässig. Bei 5 Prozent erreicht die Spitze der Aureole den Deckel des Drahtkorbes der Sicherheitslampe und bringt diesen zum Glühen. Steigt der Methangehalt auf 7 Prozent, so erlischt die Lampe.

Das Bestreben, eine gegen Methan möglichst empfindliche Lampe zu schaffen, um namentlich die Anwesenheit des Methans auch bei noch geringeren Gehältern als 2 Prozent zu erkennen, hat zur Konstruktion einer ganzen Reihe von sogenannten Indikatorlampen geführt, von denen die bekannteste die Spirituslampe von Pieler ist. Indess vermochte sich keine derselben in die Praxis einzuführen.

Noch weniger Erfolg hatten die zahllosen Wetterindikatoren, welche selbstthätig anzeigen sollten, wenn der Methangehalt der Luft eine gewisse Grenze überschritte, und die entweder auf der grösseren Diffusionsgeschwindigkeit des Methans gegenüber Luft, oder auf seinem geringeren spezifischen Gewichte basirten.

Zur quantitativen Bestimmung des Methans benützt man seine Eigenschaft, mit dem Sauerstoffe der Luft vollständig zu Kohlensäure und Wasserdampf zu verbrennen. Da die Verbindung sich nach ganz bestimmten Volumverhältnissen vollzieht, indem 1 Vol. Methan sich mit 2 Vol. Sauerstoff vereinigt zu 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf, so kann man entweder aus der bei der Verbrennung entstehenden Volumenverminderung die Menge des Methans errechnen, oder man kann die Menge der gebildeten Kohlensäure bestimmen, welche der ursprünglich vorhandenen Methanmenge gleich ist.

Im ersteren Falle entstehen, da der Wasserdampf sich zu flüssigem Wasser verdichtet, aus 3 Vol. Methan + Sauerstoff 1 Vol. Kohlensäure; das ursprünglich vorhandene Methan ist daher gleich der Hälfte der eingetretenen Kontraktion. Man kann nach der Verbrennung auch noch

die gebildete Kohlensäure entfernen, indem man sie von Kalilauge absorbiren lässt. Dann verschwinden 3 Volumina und das Methan ist gleich dem dritten Theile der Kontraktion. Viel genauer als diese Volumveränderungen lässt sich die gebildete Kohlensäure in später noch zu beschreibender Weise ermitteln, weshalb letztere Methode namentlich zur Bestimmung kleinerer Methanmengen geeignet ist.

In physiologischer Hinsicht erweist sich das Methan gleich dem Stickstoff als völlig indifferent; es wirkt durch seine Anwesenheit in der Atmosphäre nur verdünnend auf den Sauerstoff. So lange dieser genügt, um den Athmungsprozess zu unterhalten, werden auch ganz bedeutende Mengen von Methan ohne die geringsten Beschwerden ertragen.

Auf künstlichem Wege erhält man Methan, wenn man organische Substanzen, insbesondere Kohle, bei Luftausschluss starker Hitze aussetzt, wenn man, wie der Chemiker sich ausdrückt, sie der trockenen Destillation unterwirft. Daher bildet Methan neben Wasserstoff und Kohlenoxyd einen Hauptbestandtheil des Leuchtgases, dessen Leuchtkraft indess durch die gleichzeitige Anwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe bedingt ist. Auf dieser Bildung von Methan und anderen brennbaren Gasen beruht die gefährliche Mitwirkung des Kohlenstaubs bei Schlagwetterexplosionen. Dass der Kohlenstaub sich an der Explosion schlagender Wetter betheiligt und ihre Wirkung verstärkt, wurde bereits im Jahre 1844 von Faraday und Lyell erkannt. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass die gleichzeitige Anwesenheit von Kohlenstaub Schlagwettergemische, deren Methangehalt erheblich unter der Explosionsgrenze von 6 Prozent liegt, explosibel machen kann, so dass selbst 2 Prozent Methan unter diesen Umständen gefährlich erscheinen. Es wurde sogar bewiesen, dass der Staub gewisser Kohlenarten, namentlich gasreicher Fettkohle, unter günstigen Verhältnissen auch bei Abwesenheit von Methan Explosionen hervorrufen kann. Eine derartige reine Staub-

explosion kann zwar nicht durch Entzündung am offenen Geleuchte eingeleitet werden, wohl aber durch ausblasende Schwarzpulverschüsse oder durch eine unabhängig vom Kohlenstaub stattgehabte Schlagwetterexplosion. Auf diese Weise vermag der Staub eine sonst lokal beschränkte Schlagwetterexplosion auf weite Strecken fortzupflanzen und ihre Wirkung zu verzehnfachen.

Der chemische Vorgang bei diesen Explosionen, sei es, dass reine Staubexplosionen oder gemischte vorliegen, ist der, dass unter der Einwirkung der durch eine primäre Gasexplosion oder durch einen ausblasenden Schuss erzeugten Hitze aus den schwebenden Kohlenpartikelchen brennbare Gase entwickelt werden, welche mit Luft explosibele Gemische bilden, die sich sofort an der Flamme entzünden, durch ihre Verbrennungswärme wieder neue Gase aus benachbarten Kohlentheilchen entwickeln und so die Explosion immer weiter fortpflanzen.

Während die Möglichkeit einer reinen Staubexplosion an die Gegenwart bestimmter Kohlensorten gebunden ist und andererseits zur Bildung explosibeler schlagender Wetter ein verhältnissmässig hoher Methangehalt erforderlich ist, wie er in den meisten Gruben doch nur zu den Seltenheiten gehört, ergänzen sich Kohlenstaub und Methan gegenseitig, um die Möglichkeit der Entstehung explosibeler Wetter an Bedingungen zu knüpfen, deren Zusammentreffen fast in jeder Grube möglich ist. Denn vollkommen schlagwetterfrei ist keine und die Gelegenheit zur Bildung von Kohlenstaub ist überall gegeben.

Die Erkenntniss, welche Rolle der Kohlenstaub bei Katastrophen spielte, hat erst gelehrt, auch den niedrigen Methangehalten der Grubenwetter die gebührende Aufmerksamkeit zu schenken.

Die chemische Untersuchung verschiedener Bläsergase führte zur Vermuthung, dass die Grubengase neben Methan auch höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe enthielten, z. B.

Aethan (C_2H_6), Propan (C_3H_8) u. s. w.; indess konnte keiner derselben mit Sicherheit nachgewiesen werden. Aber selbst wenn dem Methan auch geringe Mengen des einen oder des anderen beigemengt sein sollten, so ist es praktisch von keiner Bedeutung, wenn diese als Methan bestimmt werden. Zwar wird dann der Methangehalt infolge des höheren Kohlenstoffgehaltes jener Gase etwas zu hoch ausfallen, ein Fehler, der dadurch wieder ausgeglichen wird, dass das Explosionsmaximum der Gemische höhere Kohlenwasserstoffe mit Luft bei einem viel niedrigeren Gehalte liegt; für Aethan z. B. bei 5,6 Prozent. Ist dann also in Wirklichkeit der Prozentgehalt etwas niedriger als die Analyse ergab, so wird der Fehler für die praktische Beurtheilung kompensirt durch die entsprechend leichtere Entzündbarkeit.

4. Kohlensäure.

Die Kohlensäure ist das Endprodukt der Oxydation kohlenstoffhaltiger Substanzen und entsteht daher, wo solche bei Luftüberschuss verbrennen. Aber nicht nur der eigentliche Verbrennungsprozess ist die Quelle dieses Gases; auch bei der stillen Oxydation, beim Athmungsprozesse im thierischen Körper, bei der Verwesung organischer Stoffe, wird es in grossen Mengen gebildet. Die Respirationsgase des Menschen enthalten 4,6—5,2 Prozent Kohlensäure; ein erwachsener Mensch produzirt in 24 Stunden ungefähr 1 Kilogramm derselben. Bedenkt man, dass die 1500 Millionen Erdbewohner jährlich rund 500 Millionen Tonnen Kohlensäure ausathmen, dass die Thierwelt sich vielleicht mit der gleichen Menge an der Kohlensäureproduktion betheiligt, und dass schliesslich die gesammte auf der Erde geförderte Kohle im Betrage von etwa 700 Millionen Tonnen zu Kohlensäure verbrannt wird, deren Gewicht ungefähr das 2,5 fache von dem der Kohle beträgt, so sollte man glauben, dass der Gehalt unserer Atmosphäre an diesem Gase allmählich eine

immer grössere Anreicherung erfahren müsste Aber trotz des enorm gesteigerten Kohlenverbrauches der letzten Jahrzehnte konnte ein Anwachsen des mittleren Kohlensäuregehaltes unserer Atmosphäre nicht beobachtet werden; vielmehr beträgt derselbe mit einer ganz ausserordentlichen Konstanz 0,04 Volumprozente. Die Ursache dieser Erscheinung ist die gleiche wie die für die Konstanz des Sauerstoffgehaltes der Luft, nämlich der Verbrauch der Kohlensäure durch die Pflanze, welche ihr den für den Aufbau ihres Organismus nothwendigen Kohlenstoff entnimmt und Sauerstoff dafür ausathmet. Aber selbst wenn dieser Konsum von Kohlensäure durch die Pflanzenwelt nicht stattfände, wäre der jährliche Zuwachs an Kohlensäure im Verhältnisse zu der Gesammtmenge der in unserer Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure so verschwindend klein, dass wir ihn auch mit unseren schärfsten analytischen Methoden nicht konstatiren könnten.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in den Kohlengruben; hier findet kein Verbrauch, sondern nur eine Produktion von Kohlensäure statt und diese ist im Verhältnisse zu den die Baue passirenden Luftmassen so gross, dass der Gehalt an Kohlensäure in den ausziehenden Wettern oft das Zehnfache von dem der einziehenden beträgt; ja unter ungünstigen Verhältnissen kann er selbst auf mehrere Prozente anwachsen. Der erhöhte Kohlensäuregehalt der Grubenwetter ist nur zum kleinsten Theil auf den Athmungsprozess der Belegschaft und das Brennen der Lampen zurück zu führen. Der Hauptsache nach entstammt die Kohlensäure aus der Kohle, in deren Poren sie gleich dem Methan als Produkt des Karbonisationsprozesses der Pflanzen enthalten ist und zwar in der Regel in grösserer Menge als jenes Gas. Im Gegensatz zu dieser in der Kohle bereits fertig vorhandenen Kohlensäure entstehen fortwährend neue Mengen dieses Gases durch Selbstoxydation der Kohle in Berührung mit der atmosphärischen Luft. Während der Gehalt der Grubenwetter an Methan trotz gleich bleibenden Betriebes ein

sehr schwankender ist, entwickelt sich die Kohlensäure viel stetiger aus der Kohle und ihr Mengenverhältniss in der Grubenluft ist bei normalem Luftwechsel nur unbedeutenden Schwankungen unterworfen. Daher giebt die regelmässige Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der ausziehenden Wetter eine gute Kontrolle ab für das normale Funktioniren der Ventilationseinrichtungen.

In den Bläsergasen ist die Kohlensäure meist nur in geringer Menge vorhanden; ausnahmsweise enthalten dieselben einige Prozente. In grosser Menge jedoch bildet sich Kohlensäure bei der Explosion schlagender Wetter, ferner bei Grubenbränden, so dass Nachschwaden und Brandwetter oft einen sehr hohen Prozentgehalt an diesem Gase aufweisen. Auch im „alten Manne“ entsteht beim Faulen des Grubenholzes Kohlensäure in reichlicher Menge. Derartige Anhäufungen von Kohlensäure sammeln sich infolge des hohen spezifischen Gewichtes dieses Gases am Boden an und werden daher von dem Bergmanne als „schwere Wetter“ bezeichnet.

Die Kohlensäure ist ein farb- und geruchloses Gas, das aber auf die Nasenschleimhäute einen eigenthümlich prickelnden Reiz ausübt und einen schwach säuerlichen Geschmack besitzt, der namentlich in seiner wässerigen Lösung hervortritt. Das Gas ist nämlich in Wasser beträchtlich löslicher als Sauerstoff, Stickstoff und auch Methan. Bei 0° nimmt Wasser das doppelte, bei Zimmertemperatur das gleiche und bei Blutwärme das halbe Volumen Kohlensäure auf. Beim Erwärmen entweicht daher das in Wasser gelöste Gas; aber vollständig kann es daraus erst durch längeres Kochen entfernt werden.

In physikalischer Hinsicht ist die Kohlensäure ausgezeichnet durch das hohe spezifische Gewicht von 1,520. 1 Liter des Gases im Normalzustande wiegt 1,965 g. Es lässt sich verhältnissmässig leicht verdichten, bei 0° schon unter einem Drucke von 36 Atmosphären. Die kritische

Temperatur der Kohlensäure liegt erst bei + 31°. Lässt man verflüssigte Kohlensäure, welche in Stahlflaschen in den Handel kommt, frei ausströmen, so kühlt sie sich durch Verdampfung eines Theiles so weit ab, dass der Rest zu einer schneeähnlichen Masse erstarrt, welche ohne zu schmelzen direkt aus dem festen in den gasförmigen Zustand übergeht, da der Siedepunkt der Kohlensäure erheblich tiefer liegt als der Schmelzpunkt, nämlich bei — 78°, während dieser bei — 57° liegt.

Als Endprodukt der Verbrennung ist die Kohlensäure weder brennbar, noch vermag sie den Verbrennungs- oder Athmungsprozess zu unterhalten. In grösserer Menge der Luft beigemengt wirkt sie auf den menschlichen Organismus nicht nur durch die Herabsetzung des Sauerstoffgehaltes, sondern direkt giftig, indem sie dann durch ihren hohen Partialdruck in den Lungen die Abgabe der Kohlensäure aus dem damit beladenen venösen Blute erschwert. Bei einem Kohlensäuregehalte der Luft von 3—4 Prozent stellen sich bereits Athembeschwerden ein; bei 6 Prozent Herzklopfen und Kopfweh und bei 11 Prozent Bewusstlosigkeit. Der Tod tritt jedoch erst ein, wenn der Mensch mehrere Stunden in dieser Atmosphäre verbleibt. Sonst kann er durch Einathmen frischer Luft, oder besser noch von reinem Sauerstoff bald wieder zum Bewusstsein gebracht werden. Eine durch Einathmen von Kohlensäure herbeigeführte Bewusstlosigkeit ist daher bei weitem nicht so gefährlich als eine durch Sauerstoffmangel eingetretene, welche schnell einen tödtlichen Verlauf nimmt. Da sich die Kohlensäure infolge ihres hohen spez. Gewichtes am Boden ansammelt, so vermag der aufrechtstehende Mensch häufig in den oberen, kohlensäureärmeren Luftschichten ruhig weiter zu athmen, während kleinere Thiere, z. B. Hunde, bewusstlos werden und das in der herabhängenden Hand getragene Geleuchte erlischt.

Die chemischen Eigenschaften des Gases sind gegeben durch seinen Charakter als Säure. Streng genommen ist

die sogenannte Kohlensäure ein Säureanhydrid und würde richtiger als Kohlensäureanhydrid oder Kohlendioxyd bezeichnet, von dessen unbeständigem Hydrat sich die Salze, Karbonate genannt, ableiten. Diese entstehen durch Einwirkung des Kohlendioxyds auf die Basen, insbesondere auf deren wässerige Lösung. Am begierigsten verbindet sich die Kohlensäure mit den Hydroxyden der Alkalien und alkalischen Erden, z. B.

$$2\,KOH + CO_2 = K_2\,CO_3 + H_2\,O$$
$$Ba(OH)_2 + CO_2 = Ba\,CO_3 + H_2\,O.$$

Wir besitzen daher in der wässerigen Auflösung des Kaliumhydroxyds, der sogenannten Kalilauge, und des Bariumhydroxyds, dem Barytwasser, ausgezeichnete Absorptionsmittel für das Gas Während das gebildete Kaliumkarbonat in Wasser gelöst bleibt, scheidet sich das Bariumkarbonat als weisser, flockiger Niederschlag ab. Auch ein sehr kohlensäurearmes Gas ruft beim Schütteln mit Barytwasser noch eine weisse Trübung hervor. Das Barytwasser ist daher nicht nur ein gutes Absorptionsmittel, sondern auch ein ausgezeichnetes qualitatives Reagens auf Kohlensäure. Stärkere Säuren zersetzen die Karbonate unter Entwickelung von Kohlendioxyd.

5. Kohlenoxyd.

Wie die Kohlensäure das Produkt der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs ist, so bildet sich das Kohlenoxyd bei unvollkommener Verbrennung desselben. In der Natur findet es sich nirgends, entsteht aber überall, wo kohlenstoffhaltige Substanzen bei ungenügendem Luftzutritte verbrennen, oder wenn Kohlensäure mit glühender Kohle in Berührung kommt, die ihr einen Theil des Sauerstoffs entzieht. Die beiden Bildungsweisen verlaufen nach folgenden chemischen Gleichungen

$$2\,C + O_2 = 2\,CO \text{ und}$$
$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

Die nach der zweiten Gleichung sich vollziehende Kohlenoxydbildung kann man bei jedem Ofen beobachten. Die auf der Oberfläche der glühenden Kohlenschicht züngelnden blauen Flammen rühren von verbrennendem Kohlenoxyd her, welches durch Reduktion der bei Luftüberschuss im unteren Theile des Ofens gebildeten Kohlensäure beim Passiren der oberen glühenden Kohlenschicht entstand. Es bildet sich ferner bei der trockenen Destillation der Kohle und ist daher ein integrirender Bestandtheil des Leuchtgases, in welchem es in Mengen bis zu 10 Prozent enthalten ist.

Als normaler Bestandtheil der Grubengase konnte Kohlenoxyd mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen werden. Es findet sich jedoch, wie überhaupt in jedem Rauchgase, so auch in Brandwettern, und zwar in um so grösserer Menge, je geringer die Zufuhr frischer Wetter zur Brandstelle ist. Es bildet auch einen Bestandtheil des Nachschwadens von Explosionen schlagender Wetter, in denen der Gehalt an Methan 9,5 Prozent überschritt, weil dann der Sauerstoffgehalt derselben zur vollständigen Verbrennung des Methans nicht mehr ausreichte. Derartige Explosionen sind sehr selten; trotzdem ist Kohlenoxyd ein fast regelmässiger Bestandtheil der Nachschwaden infolge der Betheiligung von Kohlenstaub bei der Explosion. Das Kohlenoxyd kann in diesem Falle durch trockene Destillation unter der Einwirkung der durch die Verbrennung von Gasen erzeugten Hitze aus der Kohle entstanden sein oder durch unvollständige Verbrennung der bei demselben Prozesse erzeugten anderweitigen Destillationsprodukte.

Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas vom spezifischen Gewichte 0,967; ein Liter wiegt im Normalzustande 1,251 g. Es ist sehr viel schwieriger zu verdichten als Kohlensäure. Seine kritische Temperatur liegt bei — 139,5°, unterhalb der es sich durch Druck zu einer farblosen Flüssigkeit verwandelt, welche bei — 207° siedet. Bei noch tieferer Temperatur erstarrt diese zu einer durch-

scheinenden Masse. Das Gas vermag die Verbrennung nicht zu unterhalten, verbrennt aber selbst mit blassblauer Flamme zu Kohlensäure unter bedeutender Wärmeentwicklung:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

Es bildet das Brennmaterial bei der sogenannten Generatorfeuerung, bei welcher das Kohlenoxyd in einer räumlich getrennten Ofenanlage, dem sogenannten Generator, durch unvollständige Verbrennung von Kohle erzeugt wird.

2 Vol. Kohlenoxyd benöthigen zur vollständigen Verbrennung 1 Vol. Sauerstoff oder 5 Vol. Luft. Mit Sauerstoff oder Luft bildet es explosive Gemenge, die schon durch rothglühenden Draht zur Entzündung gebracht werden können.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Kohlenoxyd chemisch wenig reaktionsfähig. Es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren und hat auch zu anderen Stoffen eine nur geringe Verwandtschaft. Von Lösungen einiger Salze wird es absorbirt unter Bildung unbeständiger Verbindungen. Das beste Absorptionsmittel ist Kupferchlorür, welches, in Wasser unlöslich, entweder in Salzsäure oder Ammoniak gelöst angewandt wird. Ein Molekül Kupferchlorür vermag ein Molekül Kohlenoxyd zu binden nach der Gleichung:

$$Cu_2\,Cl_2 + CO = Cu_2\,Cl_2\,.\,CO.$$

Das Kohlenoxyd ist ein furchtbares Gift. Es hat eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu dem Hämoglobin des Blutes, mit dem es sich zu Kohlenoxydhämoglobin verbindet, das dem Blute eine auffallend hellrothe Farbe ertheilt. Kohlenoxydhaltiges Blut giebt ein Spektrum mit ganz charakteristischen Absorptionsstreifen, welches zum Nachweis von Kohlenoxyd benutzt wird, indem man eine verdünnte Blutlösung mit dem zu untersuchenden Gase sättigt und spektroskopisch prüft. Da die Verwandtschaft des Kohlenoxyds zum Hämoglobin 250 mal so gross ist als

die des Sauerstoffs, so tritt auch schon bei einem sehr geringen Kohlenoxydgehalte der eingeathmeten Luft Sättigung des Blutes mit demselben ein. Das Blut vermag dann keinen Sauerstoff mehr aufzunehmen und das Individuum erstickt. Schon bei 0,1 Prozent tritt Gleichgewichtszustand zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff im Blute ein; es stellen sich dann beim Menschen Kopfschmerzen und Lähmung, aber noch keine vollständige Bewusstlosigkeit ein. Auch nach längerem Verweilen in einer solchen Atmosphäre ist noch Rettung möglich, wenn man durch Einathmen von reiner Luft oder besser noch von reinem Sauerstoff dem kohlenoxydhältigen Blute Gelegenheit zur Regeneration giebt. Bei einem höheren Kohlenoxydgehalte tritt sehr rasch Sättigung des Blutes mit Kohlenoxyd und damit der Tod des Individuums ein. Als höchste zulässige Grenze des Kohlenoxydgehaltes der Athmungsluft ist 0,05 Prozent zu bezeichnen. Leider besitzen wir zur Zeit noch keine zuverlässige praktische Methode, um so kleine Mengen des Gases quantitativ zu bestimmen, insbesondere, wenn noch andere brennbare kohlenstoffhaltige Gase, z. B. Methan, vorhanden sind.

J. Haldane schlägt als Schutzmittel gegen Kohlenoxydvergiftungen vor, beim Vordringen in Brandwetter oder Nachschwaden eine lebende Maus in einem Käfige mit zu führen, da eine solche schon bei 0,05 Prozent Kohlenoxyd starke Vergiftungserscheinungen zeigt, während der Mensch bei einem solchen Gehalte noch nichts empfindet.

6. Wasserstoff.

Das Vorkommen des freien Wasserstoffs in der Natur ist selten. Wasserstoffgas entsteht bei der Verwesung thierischer Substanzen unter Luftabschluss; es ist daher in ziemlich reichlicher Menge, gemischt mit Methan und anderen Kohlenwasserstoffen, in den Gasquellen der Petroleumdistrikte enthalten. Es findet sich ferner als Gaseinschluss im Stein-

salze und in der Karnallitregion der Kalisalze. In der Kohle ist es selten enthalten, wurde jedoch als Bestandtheil mancher Bläser gefunden.

Da Wasserstoff sich in reichlicher Menge bei der trockenen Destillation von Steinkohle bildet, — das Leuchtgas besteht fast zur Hälfte aus Wasserstoff — so kann er auch im Nachschwaden von Kohlenstaubexplosionen enthalten sein.

Der Wasserstoff ist der spezifisch leichteste Stoff auf der Erde. Er ist ein farb- und geruchloses Gas vom spezifischen Gewicht 0,069; ein Liter desselben wiegt im Normalzustande nur 0,0895 g. An der Luft entzündet, verbrennt es mit blauer Flamme unter ausserordentlich starker Wärmeentwicklung zu Wasserdampf. Mit Sauerstoff oder Luft gemischt bildet der Wasserstoff ein äusserst explosibeles Gemenge, das sogenannte Knallgas, dessen Entzündungstemperatur schon bei etwa 550° liegt, also erheblich niedriger als die eines Methan-Luftgemisches. Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff vollzieht sich nach der Gleichung

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

oder nach Volumverhältnissen ausgedrückt: 2 Vol. Wasserstoff verbinden sich mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf.

Da wir ein praktisch verwendbares Absorptionsmittel für Wasserstoff nicht besitzen, bestimmen wir denselben auf dem Wege der Verbrennung, indem wir die Volumkontraktion ermitteln, die ein wasserstoffhaltiges Gasgemisch bei Gegenwart überschüssigen Sauerstoffs beim Verbrennen erleidet. Da der gebildete Wasserdampf sich verflüssigt, sein Volumen also verschwindet, so betrug gemäss obiger Gleichung das Volumen des Wasserstoffs $^2/_3$ der eingetretenen Kontraktion.

Die Vereinigung beider Gase kann durch den elektrischen Funken herbeigeführt werden; da hierbei aber auch andere vorhandene brennbare Gase, wie Methan, sich mit Sauerstoff verbinden, so bedient man sich in der Gasanalyse zur Wasserstoffbestimmung der Eigenschaft gewisser Metalle, in sehr

fein vertheiltem Zustande die Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff schon bei einer weit unter Glühhitze liegenden Temperatur herbei zu führen. In der Regel verwendet man hierzu Palladium.

In physiologischer Hinsicht ist der Wasserstoff vollkommen indifferent gleich dem Stickstoffe und dem Methan.

7. Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff findet sich in freiem Zustande in der Natur als Bestandtheil mancher Gasquellen sowie auch gelöst in vielen Mineralwässern. Er entsteht bei der Zersetzung schwefelhaltiger organischer Substanzen, insbesondere des thierischen und pflanzlichen Eiweisses, wesshalb er auch zu den in der Kohle vorkommenden Gasen gehört. Mitunter findet er sich, wenn auch in sehr geringer Menge, den Bläsergasen beigemengt, diesen einen eigenthümlichen Geruch verleihend. Derselbe kann in der Kohle auch sekundär durch Einwirkung von Kohlensäure auf leicht zersetzliche Schwefelmetalle entstanden sein.

Schwefelwasserstoff verräth sich selbst in sehr geringen Mengen durch seinen charakteristischen Geruch nach faulen Eiern. Das farblose Gas hat eine Dichte von 1,18 und ein Litergewicht von 1,526 g. Es vermag das Brennen nicht zu unterhalten, verbrennt aber selbst, an der Luft entzündet, mit fahlblauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasserdampf.

$$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

Bei mangelhafter Luftzufuhr oder starker Verdünnung durch indifferente Gase verbrennt nur der Wasserstoff, während Schwefel sich in fein vertheiltem Zustande abscheidet.

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,S + 2\,H_2O.$$

Der Schwefelwasserstoff hat eine sehr grosse Verwandtschaft zu den Metallen, mit denen er sich zu den sogen. Sulfiden verbindet, von denen die der Leichtmetalle leicht zersetzlich, die der Schwermetalle jedoch grössten Theils sehr beständig sind. Tränkt man einen Streifen Papier mit einer Auf-

lösung von essigsaurem Blei und lässt ihn trocknen, so besitzt man ein äusserst empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff, indem das Papier schon durch Spuren desselben gebräunt wird unter Bildung von Schwefelblei. Kalilauge absorbirt Schwefelwasserstoff begierig unter Bildung von löslichem Kaliumsulfid.

Der Schwefelwasserstoff ist ein sehr giftiges Gas, das in grösserer Menge eingeathmet zunächst den Geruchssinn abstumpft, dann Ohnmacht herbeiführt, die, wenn das Individuum nicht rasch in frische Luft gebracht wird, in Tod übergeht.

War in schlagenden Wettern Schwefelwasserstoff enthalten, so kann im Nachschwaden sich sein Verbrennungsprodukt, das Schwefeldioxyd oder die schweflige Säure, finden, leicht erkennbar durch ihren charakteristischen stechenden Geruch. Die neuerdings behauptete grosse Giftigkeit derselben — schon 0,1 Prozent sollen tödtlich wirken — steht im Widerspruch mit allen Erfahrungen, da Arbeiter an den Röstöfen in Hütten und Schwefelsäurefabriken täglich vielfach weit grössere Mengen dieses Gases einathmen ohne jede Schädigung ihrer Gesundheit.

8. Wasserdampf.

Wasserdampf ist ein nie fehlender Bestandtheil der atmosphärischen Luft; seine Menge ist indess sehr wechselnd. Sie wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, insbesondere durch die Temperatur. Für jeden Temperaturgrad vermag die Luft ein Maximum von Feuchtigkeit aufzunehmen, dessen Menge sich aus der Tension des Wasserdampfes bei der betreffenden Temperatur leicht errechnen lässt.

Ist f die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t^0, ausgedrückt in mm Quecksilber, B der Barometerstand, dann ist

$$\frac{100 . f}{B} = \text{Volumprozente Wasserdampf.}$$

So beträgt z. B. für $t = 8^0$ und $B = 760$ mm bei völliger Sättigung die Menge des Wasserdampfs $\frac{100 . 8{,}01}{760} = 1{,}05$ Volumprozente.

In Wirklichkeit wird dieser völlige Sättigungszustand selten erreicht.

Den absoluten Feuchtigkeitsgehalt der Luft würde man am genauesten ermitteln, wenn man ein abgemessenes Luftvolumen durch eine mit einem geeigneten Absorptionsmittel für Wasser, z. B. trocknem Chlorcalcium, beschickte und vorher gewogene Röhre saugte und die Gewichtszunahme bestimmte, welche die Röhre hierbei erfahren hat. In der Praxis begnügt man sich damit, den relativen Feuchtigkeitsgehalt, d. h. das Verhältniss der wirklich vorhandenen zu der bei der herrschenden Temperatur höchstmöglichen Feuchtigkeit mittels des Hygrometers zu bestimmen. Beträgt die relative Feuchtigkeit dann x Prozente, so ergiebt sich der thatsächliche Feuchtigkeitsgehalt W in einfacher Weise aus der Gleichung

$$W = \frac{x . f}{B}.$$

Der Wasserdampfgehalt der Grubenluft ist fast immer grösser als über Tage und erreicht in den meisten Kohlengruben nahezu den Sättigungsgrad. Ist die Temperatur der Baue dabei eine hohe, so ist der Gehalt an Wasserdampf oft sehr bedeutend. Bei einer Temperatur von 30 ^{0} und einem Barometerstand von 770 mm würde z. B. die Feuchtigkeit, völlige Sättigung vorausgesetzt,

$\frac{100 . 31{,}6}{770} = 4{,}10$ Volumprozente betragen.

Als Gedächtnissregel kann man sich auch merken, dass die in mm Quecksilber angegebene Tension des Wasserdampfes bei einer bestimmten Temperatur fast genau der Anzahl von Grammen Wasserdampf entspricht, welche bei völliger Sättigung in 1 cbm Luft enthalten sind.

II. Die Probenahme.

Die erste Operation bei der Ausführung einer Wetteranalyse ist die Entnahme der Gasprobe. An welcher Stelle der Grube dieselbe zu erfolgen hat, hängt in erster Linie von dem Zwecke ab, der im speziellen Falle verfolgt wird. Es darf hierbei nie vergessen werden, dass infolge des sehr verschiedenen spezifischen Gewichtes der Gase — Methan ist nur etwa halb so schwer als Luft und ein Drittel so schwer als Kohlensäure — sich nicht nur vor ein und demselben Orte Luftschichten von durchaus verschiedenem Gehalte an einem oder dem anderen Gase bilden können, sondern dass auch Wetterströme auf lange Strecken nebeneinander herzuziehen vermögen, ohne sich vollständig mit einander zu mischen. Unter allen Umständen muss die Probe unter Tage weggenommen werden; eine Probenahme aus Wetterkanälen über Tage ist unzulässig, da wegen der kaum auszuschliessenden Undichtigkeiten derselben eine Veränderung der Wetter durch Diffusion mit atmosphärischer Luft nicht zu vermeiden ist. Die Resultate einer Wetteranalyse werden um so grösseren Werth besitzen, je mehr sich die Gasprobe in ihrer Zusammensetzung dem thatsächlichen Durchschnitte der die betreffende Stelle innerhalb einer bestimmten Zeit passirenden Wetter nähert. Es kann daher unter Umständen wünschenswerth erscheinen, die Probenahme auf eine längere Zeit auszudehnen, um diesen Zweck möglichst vollständig zu erreichen.

Die Wegnahme der Wetterprobe gestaltet sich in der Regel zu einer sehr einfachen Operation. Sie erfolgt in der

Weise, dass man das zur Aufnahme der Probe bestimmte Gefäss vorher mit reinem Wasser füllt, und dieses an dem Orte, wo die Probe entnommen werden soll, ausfliessen lässt, wobei sich das Gefäss mit der zu untersuchenden Luft füllt. Alsdann wird dasselbe wieder sorgfältig verschlossen. Am besten ist es, wenn die Probe gleich in dem für die Analyse bestimmten Mess- oder Absorptionsgefäss entnommen werden kann, da dann jede Veränderung des Gasgemisches beim Umfüllen ausgeschlossen ist. Diese Möglichkeit liegt vor, wenn die Wetterprobe zum Zwecke der Bestimmung des Kohlensäure- oder Methangehaltes entnommen wird. Man bedient sich hierzu starkwandiger konischer Glasflaschen (Fig. 1), deren Inhalt bis zu einer am Halse angebrachten Marke vorher durch Auswägen mit Wasser genau bestimmt und auf der Flasche eingeätzt worden ist. Eine solche Flasche wird über Tage mit Wasser, am besten mit ölfreiem Kondensationswasser einer Dampfmaschine, gefüllt, worauf sie mit einem weichen Kautschukpfropfen verschlossen wird, dessen beide Durchbohrungen zwei oben knopfartig verdickte Glasstäbe aufnehmen.

Fig. 1.



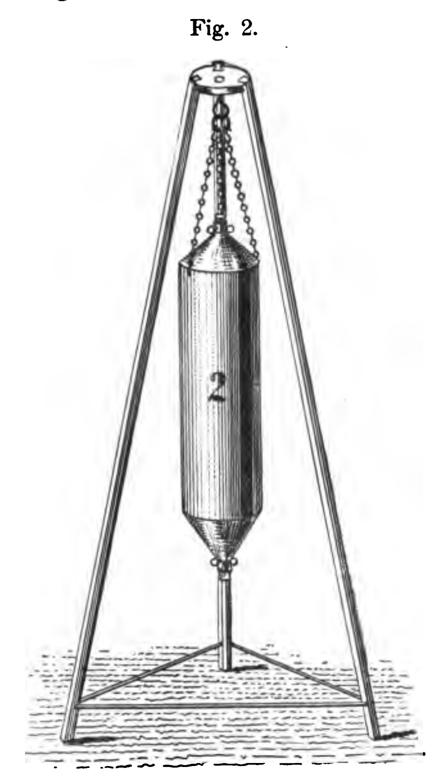
Die so vorgerichtete Flasche transportirt man an die Stelle der Grube, wo die Probe entnommen werden soll. Dort lässt man das Wasser vollständig ausfliessen und verschliesst alsdann die Flasche mit dem Pfropfen, den man bis zu der angebrachten Marke in den Hals einschiebt. Derselbe muss sehr fest sitzen, da, wenn die Probe in grosser Teufe genommen wurde, über Tag dann in der Flasche ein beträchtlicher Ueberdruck entsteht, der den Pfropfen herausschleudern könnte.

Die entnommene Probe unterwirft man am besten ohne Verzug der chemischen Untersuchung. Ist dies nicht möglich,

so stellt man die Flasche mit dem Halse nach unten in Wasser, um jede Diffusion des Gases mit der atmosphärischen Luft zufolge Undichtwerdens des Verschlusses zu verhindern. War derselbe dicht, so müssen beim Oeffnen der Flasche unter Wasser infolge des Ueberdruckes Gasblasen aus derselben entweichen.

Zur Entnahme grösserer Wetterproben behufs Bestimmung mehrerer Bestandtheile oder für den Transport auf weitere Strecken benützt man Sammelgefässe aus Zinkblech (Fig. 2), wie sie von Cl. Winkler speziell für die Untersuchung von Grubenwettern eingeführt und bei den sächsischen Steinkohlenbergwerken im Gebrauche sind. Die cylindrischen Gefässe laufen oben und unten konisch zu und tragen an jedem Ende eine Tubulatur, welche entweder mit einem weichen Kautschukpfropfen verschlossen wird oder mit einem Hebelverschluss mit Gummiliderung, wie solche an Bierflaschen üblich sind, versehen ist. Das Sammelgefäss muss so gross sein, dass die Gasprobe ausreicht, um die Bestimmung jedes Bestandtheiles erforderlichen Falles zweimal ausführen zu können. Die in den sächsischen Gruben im Gebrauche befindlichen haben einen Inhalt von 10 Litern. Indess er-

Fig. 2.



scheint in den meisten Fällen auch die Hälfte dieser Gasmenge als ausreichend.

Soll die Wegnahme der Wetterprobe auf einen längeren Zeitraum ausgedehnt werden, so ersetzt man an Ort und Stelle den Vollpfropf der unteren Tubulatur durch einen durchbohrten Pfropfen mit Glasrohr, das durch ein mit Schraubenquetschhahn versehenes Stück Kautschukschlauch verschlossen wird. Man hängt dann das Gefäss an einer geeigneten Stelle auf, entfernt den oberen Pfropfen und regulirt den Wasserausfluss mittels des Quetschhahnes. Nach erfolgtem Leerlaufen des Gefässes setzt man wieder beide Vollpfropfen auf und schnürt dieselben an den zu beiden Seiten des Tubus angebrachten Oesen fest, um zu verhindern, dass dieselben über Tage infolge des in den Gefässen entstehenden Ueberdrucks herausgeschleudert werden.

III. Die Bestimmung der wichtigsten Gase.

Wenn auch, wir wir gesehen haben, die Anzahl der Gase, welche in Grubenwettern vorkommen können, eine ganz beträchtliche ist, so ist doch nur die Bestimmung einiger weniger von praktischer Bedeutung für den Grubenbetrieb. So interessant z. B. in wissenschaftlicher Hinsicht es ist, zu konstatiren, ob in einem Bläser Wasserstoff enthalten sei, so ist andererseits das Vorkommen dieses Gases in den Grubenwettern ein so seltenes und geringfügiges, die quantitative Bestimmung desselben in kleinen Mengen neben anderen brennbaren Gasen dabei eine so schwierige, dass sie für die technische Wetteranalyse vollständig ausser Betracht kommt. Es wäre jedoch falsch, zu glauben, dass die einzelnen Gase nur dann analytische Beachtung verdienten, wenn sie einen erheblichen Bestandtheil der Grubenluft ausmachten. Die Kenntniss auch sehr kleiner Gehalte der Grubenwetter an gewissen Gasen kann von hervorragendem technischen Interesse sein, wenn diese wie z. B. Kohlensäure und Methan ein ständiges, in allen Wettern vorhandenes Produkt der Kohle sind.

Im allgemeinen wird sich die technische Wetteranalyse auf die Bestimmung von Sauerstoff, Kohlensäure und Methan zu beschränken haben, wozu unter gewissen Umständen sich noch die Bestimmung von Kohlenoxyd sowie die des schwebenden Kohlenstaubs gesellen kann. Der Wassergehalt der Grubenluft wird auf rechnerischem Wege ermittelt, eventuell nach Feststellung der relativen Feuchtigkeit mit Hülfe des Hygrometers.

Die Bestimmung der einzelnen Gase ist stets eine volumetrische; wir drücken ihre Menge daher auch in Volumprozenten und nicht, wie dies sonst in der analytischen Chemie üblich ist, in Gewichtsprozenten aus. Sollen aber Gasvolumina mit einander verglichen werden, so müssen sie unter den gleichen physikalischen Verhältnissen gemessen sein, d. h. bei gleicher Temperatur und gleichem Druck. Ist dies nicht der Fall, so müssen die beiden Grössen auf gleiche Temperatur und gleichen Druck umgerechnet werden. Es geschieht dies, indem man unter Zugrundelegung des Gay-Lussac-Marriote'schen Gesetzes berechnet, welches Volumen beide Gase bei 0° und 760 mm Druck einnehmen würden. Man reducirt, wie man sich auszudrücken pflegt, ihr Volumen auf den Normalzustand. Ausserdem muss berücksichtigt werden, dass bei der Analyse die Gase mit Wasserdampf gesättigt sind.

Ist B der abgelesene Barometerstand,
t die Temperatur des Arbeitsraumes,
f die Tension des Wasserdampfes bei t^0,
V das bei t^0 und B mm Druck gemessene Volumen des Gases,
V_0 das Normalvolumen,
α der Ausdehnungskoëffizient der Gase $= \frac{1}{273}$

dann ist

$$V_0 = \frac{V}{1 + \alpha t} \cdot \frac{B - f}{760}.$$

Setzt man für α den Werth $\frac{1}{273}$ ein, dann erhält man

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 (B - f)}{(273 + t) 760}.$$

Praktisch begeht man keinen grossen Fehler, wenn man für B und t Durchschnittswerthe einsetzt, also für B den mittleren Barometerstand des Ortes und für t die mittlere Temperatur des Arbeitsraumes, wenigstens so lange die Ab-

weichung von diesen Mittelwerthen nicht ausnahmsweise gross ist. Setzt man diese Werthe in obige Gleichung ein und $V=1$, dann erhält man für V_0 das Normalvolumen von 1 cc Gas bei mittlerer Temperatur und mittlerem Drucke. Mit diesem Faktor braucht man alsdann nur das gemessene Gasvolumen zu multipliziren, um dasselbe auf den Normalzustand zu reduziren. Uebrigens existiren auch zahlreiche Tabellen für Volumkorrektion, bei deren Benützung sich die Rechenoperation auf ein Minimum reduzirt.

Das Messen kleiner Gasvolumina bis 100 cc geschieht in sogenannten Gasbüretten, graduirten, mit Cubikcentimetertheilung versehenen Glasröhren, welche an ihrem einen Ende einen Glashahn- oder Quetschhahnverschluss tragen, während am anderen Ende das Gas durch eine Sperrflüssigkeit abgeschlossen wird. Als solcher bedient man sich in der technischen Gasanalyse ausschliesslich des Wassers. Der Fehler, der dabei infolge der Löslichkeit mancher Gase in Wasser entsteht, ist, wenigstens für die bei der Untersuchung von Grubenwettern in Betracht kommenden Gase, zu unbedeutend, als dass er den höchst unbequemen Gebrauch des bei der exakten Gasanalyse vielfach verwendeten Quecksilbers rechtfertigte. Grössere Gasvolumina werden in Glasflaschen von bekanntem Inhalte zur Abmessung gebracht.

Die Bestimmung der einzelnen Gase erfolgt entweder, indem man die Volumverminderung misst, welche ein Gasgemisch in Berührung mit einem geeigneten Absorptionsmittel oder bei der Verbrennung brennbarer Bestandtheile erfährt, oder indem man ein Absorptionsmittel von bekanntem Wirkungswerthe benützt und nach beendigter Absorption den verbliebenen Ueberschuss desselben durch Titriren zurückmisst. Demnach unterscheidet man zwischen

A) Gasvolumetrischer Bestimmung und
B) Titrimetrischer Bestimmung.

A. Die gasvolumetrische Bestimmung.

Die Bestimmung eines einzelnen Gasbestandtheiles in einem Gemische verschiedener Gase auf gasvolumetrischem Wege beruht darauf, dass man ein genau abgemessenes Volumen des zu untersuchenden Gasgemisches mit einem geeigneten Absorptionsmittel in innige Berührung bringt und nach beendeter Absorption den verbliebenen Gasrest wiederum zur Messung bringt. Die Differenz zwischen beiden Messungen ergiebt die Menge des absorbirten Gasbestandtheils. Wendet man, wie dies bei der gasvolumetrischen Analyse die Regel ist, genau 100 cc des zu untersuchenden Gemisches an, so ergiebt die Volumverminderung, in Cubikcentimetern ausgedrückt, direkt den Gehalt an dem absorbirten Gase in Volumprozenten.

1. Die Bestimmung des Sauerstoffs.

Das bequemste Absorptionsmittel für Sauerstoff ist gelber Phosphor, den man in Form dünner Stangen verwendet. Die Anfertigung derselben aus den gewöhnlichen dicken Phosphorstangen bietet zwar keine Schwierigkeiten, indess empfiehlt es sich für den Nichtchemiker, den Phosphor gleich in dieser Form zu beziehen. Die Firma Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bringt solchen in verlötheten Blechbüchsen in den Handel. Das Oeffnen der Blechbüchsen, wie überhaupt alles Manipuliren mit Phosphor, namentlich auch das Einfüllen in das Absorptionsgefäss, muss unter Wasser ausgeführt werden, da Phosphor sich schon beim Liegen an der Luft, insbesondere aber bei Reibung, leicht entzündet und schwer heilende, schmerzhafte Brandwunden erzeugt. Beim Einhalten der nöthigen Vorsichtsmassregeln ist jedoch der Gebrauch des Phosphors in der Gasanalyse absolut gefahrlos. Beim Stehen am Licht färbt sich der Anfangs blassgelbe Phosphor rothgelb und schliesslich roth unter Uebergang in die gegen Sauerstoff

indifferente rothe Modifikation; ausser Gebrauch bewahrt man daher die mit Phosphor gefüllten Absorptionsgefässe vor Licht geschützt auf, entweder in einem Schranke oder in eigens dazu angefertigten kleinen Kästchen. Da unter 16° die Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor, welche oberhalb dieser Temperatur in längstens 3 Minuten beendet ist, sich sehr verlangsamt, muss man im Winter das Absorptionsgefäss in einem geheizten Zimmer aufbewahren, oder doch wenigstens einige Zeit vor dem Gebrauche in ein solches bringen. Da die bei der Absorption gebildeten Oxydationsprodukte, phosphorige Säure und Phosphorsäure, sich in dem Sperrwasser lösen, bleibt der Phosphor wirksam, solange in dem Absorptionsgefässe überhaupt noch davon vorhanden ist. Eine Füllung reicht daher auch bei häufigem Gebrauche für viele Jahre aus; nur muss man von Zeit zu Zeit das sich mit den Oxydationsprodukten sättigende Sperrwasser erneuern.

Durch die Gegenwart gewisser Gase und Dämpfe kann, wie bereits im ersten Theile, (Seite 10), dargelegt wurde, die Wirksamkeit des Phosphors gegenüber Sauerstoff aufgehoben werden, was übrigens bei der Untersuchung von Grubenwettern nur höchst selten der Fall sein dürfte. Die Anwesenheit solcher die Reaktion hindernder Stoffe giebt sich sofort dadurch zu erkennen, dass die Nebelbildung bei Berührung des zu untersuchenden Gases mit dem Phosphor ausbleibt und ebenso auch das allerdings nur im Dunkeln sichtbare Leuchten des Phosphors. In diesem Falle muss man sich des pyrogallussauren Kaliums als Absorptionsmittel bedienen. Zur Füllung eines Absorptionsgefässes löst man 10 g Pyrogallussäure in möglichst wenig Wasser auf, giebt diese Lösung in das Absorptionsgefäss, worauf man dasselbe mit einer 25prozentigen Kalilauge füllt. Eine derartige Füllung vermag etwa 2,5 l Sauerstoff zu absorbiren; jedoch macht sich eine Neufüllung meist schon früher nothwendig, da schliesslich die Absorption zu langsam ver-

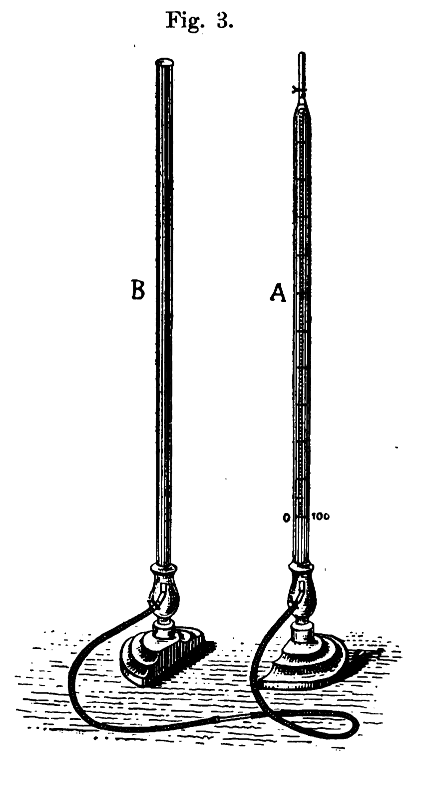
läuft. Normal verläuft dieselbe zwar nicht so schnell wie beim Phosphor, ist aber, wenn man für innige Berührung des Gasgemisches mit der Flüssigkeit sorgt, in der Regel auch nach 3 Minuten beendet.

Die Gegenwart anderer Gase beeinflusst die Absorption nicht; da aber die alkalische Flüssigkeit auch Kohlensäure absorbirt, muss diese vorher aus dem Gasgemische entfernt werden.

a) Bestimmung mit dem Apparate von W. Hempel.

Zur Ausführung der gasvolumetrischen Bestimmung des Sauerstoffs erweist sich die Hempel'sche Gasbürette nebst den dazu gehörigen Absorptionsgefässen, den sogenannten Gaspipetten, als höchst geeignet. Erstere (Fig. 3) besteht aus zwei mit einander kommunizirenden Glasröhren von etwa 1,5 cm Durchmesser und 65—70 cm Höhe, deren unteres, stark verjüngtes Ende so gebogen ist, dass es seitlich aus dem Holz- oder Eisenfusse hervorragt. An dieses wird ein etwa 60 cm langer Gummischlauch festgeschnürt; beim Gebrauche werden beide Schlauchstücke durch ein 10 cm langes Gasrohr verbunden. Die eine der beiden Röhren, die Messröhre *A*, läuft oben in eine Kapillare aus, die ein 4 cm langes Stück dickwandigen Kautschukschlauches mit ganz

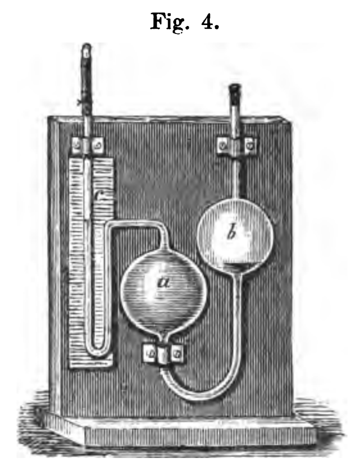
Fig. 3.



engem Lumen trägt, das mittelst dünnen, mit Seide umsponnenen Drahtes festgeschnürt ist und beim Gebrauche durch einen Quetschhahn verschlossen wird. Die Röhre besitzt eine Eintheilung in $^2/_{10}$ Cubikcentimeter und fasst etwas mehr als 100 Cubikcentimeter. Der Nullpunkt liegt beim Quetschhahne, der Theilstrich 100 wenige Centimeter über dem Fusse. Meist besitzen die Messröhren auch eine Theilung im umgekehrten Sinne. Die andere Röhre *B*, die sogenannte Niveauröhre, ist etwas höher als die Messröhre und oben offen; sie dient zum Einstellen des Gasvolumens und zum Transport des Gases.

Das Absorptionsgefäss, die Gaspipette, besitzt, je nachdem es zur Aufnahme flüssiger oder fester Absorptionsmittel dienen soll, etwas verschiedene Form. Die einfache Gaspipette für Flüssigkeiten (Fig. 4) besteht aus zwei mit einander durch eine Röhre kommunizirenden Glaskugeln, von denen die vordere *a* etwas grösser als die andere ist. An die Kugel *a* ist ein Uförmig gebogenes Kapillarrohr angeschmolzen, das an seinem oberen Ende ein 4 cm langes Stück engen dickwandigen Kautschukschlauches trägt, das ebenfalls mit Draht festgeschnürt ist. Beim Gebrauche wird dasselbe durch einen Quetschhahn, ausser Gebrauche durch ein Glasstäbchen verschlossen. An die Kugel *b* ist ein weites Glasrohr angeschmolzen, das zum Einfüllen der Flüssigkeit dient und ausser Gebrauche durch einen kleinen Korkstopfen verschlossen wird. Der ganze Apparat ist auf ein Holz- oder Eisenstativ montirt in der Weise, dass das Ende der Kapillare über den oberen Rand hervorragt. Ich gebe den

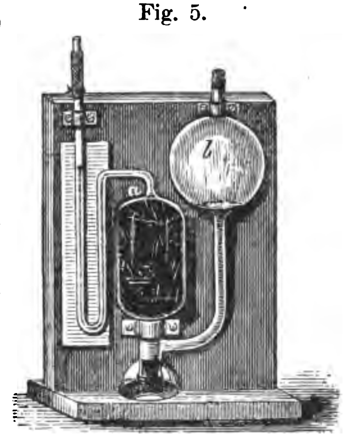
Fig. 4.



Apparaten mit hölzernem Stative den Vorzug wegen des grösseren Schutzes, den dieses gegen Bruch gewährt.

Das Füllen des Apparates mit der Absorptionsflüssigkeit geschieht in der Weise, dass man dieselbe mittelst eines kleinen Glastrichters in die Kugel *b* eingiesst und alsdann an dem Schlauchstücke der Kapillare so lange saugt, bis Kugel *a* sich gefüllt hat und der Flüssigkeitsfaden in dem aufsteigenden Schenkel der Kapillare in Höhe des horizontalen Theiles derselben steht. Kugel *b* soll alsdann nahezu leer sein.

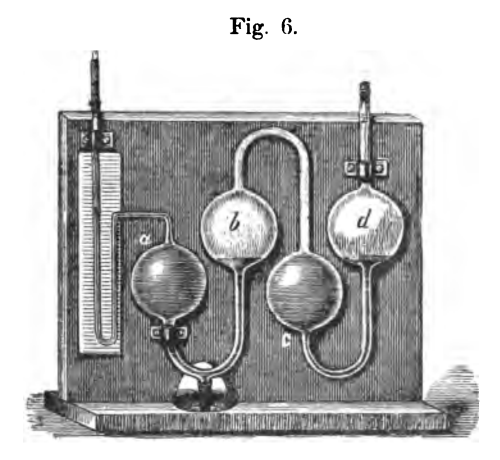
Fig. 5.



Die Phosphorpipette (Fig. 5) ist ganz ähnlich wie die beschriebene konstruirt; nur ist das Gefäss *a* cylindrisch und besitzt unten einen mit einem Kautschukstopfen zu verschliessenden Tubus, der zum Einfüllen der Phosphorstangen dient. Hat man das Gefäss mit denselben unter Wasser vollgestopft, so schiebt man einen mit Rillen versehenen Korkstopfen durch den Tubus bis über die Einmündungsstelle des Verbindungsrohres in den Hals von *a*, um zu verhindern, dass kleine Phosphorstückchen mit dem Sperrwasser nach *b* gelangen. (In der Abbildung ist dieser Kork durch das Metallbeschläg verdeckt.)

Verwendet man Absorptionsflüssigkeiten, welche durch den Sauerstoff der Luft eine Veränderung erleiden, wie z. B. die Pyrogallussäure, so bedient man sich der zusammengesetzten Gaspipette (Fig. 6), bei welcher an das Kugelsystem der einfachen Gaspipette noch ein zweites Kugelpaar *c* und *d* angeschmolzen ist, das zur Aufnahme von Wasser als Sperrflüssigkeit dient. Zum Einfüllen der Absorptionsflüssigkeit ist an der tiefsten Stelle des Verbindungsrohres von *a* und *b*

Fig. 6.



ein Glasstutzen angeschmolzen, der mit einem Stückchen Kautschukschlauch und Glasstöpsel verschlossen wird. Soll der Apparat gefüllt werden, so entfernt man letzteren und steckt an das Schlauchende ein gebogenes Glasrohr an, das mit einem längeren Kautschukschlauche verbunden ist, der in einen kleinen Glastrichter endigt. Man hebt den Trichter hoch und giesst die Flüssigkeit durch denselben ein; von Zeit zu Zeit saugt man an der Kapillare, bis Kugel *a* gefüllt ist. Alsdann kneift man mit Daumen und Zeigefinger das über dem Glasstutzen befestigte Schlauchende ab, entfernt die Einfüllvorrichtung und verschliesst dasselbe wieder mit dem Glasstöpsel. Hierauf treibt man durch Blasen an der Kapillare die Flüssigkeit zum grössten Theile nach *b* über, giesst das Sperrwasser in *d* ein und stellt alsdann durch Saugen die Absorptionsflüssigkeit wieder in der angegebenen Weise ein.

Handhabung der Hempel'schen Bürette.

Die erste Manipulation ist das Abmessen eines bestimmten Volumens des zu untersuchenden Gasgemisches. Soll z. B. der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre, in welcher wir uns befinden, mit Hülfe des Hempel'schen Apparates bestimmt werden, so verfährt man dabei folgendermaassen.

Man verbindet die beiden Schlauchstücke am Fusse der Röhren und giesst in die Niveauröhre soviel Wasser ein, dass beide Röhren etwas mehr als zur Hälfte gefüllt sind. Alsdann füllt man durch Heben der Niveauröhre die

Messröhre vollständig mit Wasser, sodass dasselbe oben aus dem Schlauchstücke heraustritt, worauf man dies mit einem Quetschhahne verschliesst. Hierauf setzt man die Niveauröhre auf den Fussboden und saugt durch Oeffnen des Quetschhahnes die Luft in die Bürette Man lässt einige Cubikcentimeter mehr als 100 eintreten, schliesst den Quetschhahn und komprimirt durch Heben der Niveauröhre den Inhalt der Bürette auf weniger als 100 cc, worauf man den Verbindungsschlauch unmittelbar am Schlauchansatze der Messröhre mit Daumen und Zeigefinger der rechten Hand abkneift. Nun stellt man die Niveauröhre wieder tief, bringt das Auge in die Höhe der Marke 100 und stellt durch vorsichtiges Lüften des Daumens den Flüssigkeitsspiegel auf die Marke ein. Man hat alsdann nur noch den in der Röhre herrschenden Ueberdruck zu entfernen, was durch momentanes Oeffnen des Quetschhahnes geschieht. Nun sind genau 100 cc unter Atmosphärendruck abgeschlossen, wovon man sich überzeugen kann, indem man den Flüssigkeitsspiegel in beiden Röhren auf gleiches Niveau bringt. Es muss dann der in der Messröhre genau auf den Theilstrich 100 einspielen. Vor dem Einstellen und Ablesen muss man stets 2 Minuten warten, um dem Sperrwasser Zeit zum Zusammenfliessen zu gewähren. Für die Ablesung eines Gas- oder Flüssigkeitsvolumens ist die untere konkave Begrenzungslinie des die Oberfläche der Flüssigkeit in der Messröhre bildenden Kugelabschnitts, des sogenannten Meniscus, maassgebend und nicht etwa dessen obere, horizontale Begrenzungslinie. Soll z. B. die Flüssigkeit in einer Messröhre auf die Marke 0 eingestellt werden, so muss der Theilstrich den Kugelabschnitt gerade tangiren (Fig. 7).

Fig. 7.



Soll die Bürette mit einem Gasgemische aus einem Sammelcylinder gefüllt werden, so wird zunächst dieser zur Gasentnahme vorbereitet. Man

vertauscht unter Wasser die beiden Vollpfropfen durch Kautschukpfropfen, die in einer Durchbohrung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit einem durch Schraubenquetschhahn verschlossenen Stück Kautschukschlauch tragen. Beim erstmaligen Oeffnen des Cylinders unter Wasser entweichen infolge des in demselben herrschenden Ueberdrucks unter Aufpoltern Gasblasen. Das Bestehen dieses Ueberdrucks bildet ein Kriterium für den gasdichten Verschluss des Cylinders. Entweicht kein Gas, so ist die Wetterprobe als unzuverlässig zu verwerfen. Man hängt den so vorgerichteten Sammelcylinder an dem Stative auf und verbindet die Röhre des unteren Tubus mittelst eines langen Schlauches mit einem etwa 1 m über dem Arbeitstische an der Wand angebrachten Wasserreservoir. An die Röhre des oberen Tubus steckt man ebenfalls einen längeren, dünnen Kautschukschlauch. Den unteren Quetschhahn öffnet man vollständig, wobei das Druckwasser in den Cylinder strömt und den Inhalt beim Oeffnen des oberen Quetschahnes herauspresst. Man lässt zuerst etwas Gas entweichen, bis die Luft aus dem Schlauche verdrängt ist, und verbindet diesen dann durch ein gebogenes Stück Glasrohr mit der Kapillare der mit Wasser gefüllten Messröhre. Setzt man nun die Niveauröhre auf den Boden, so tritt beim Oeffnen des Quetschhahnes das Gas in die Bürettte ein (Fig. 8). Die Abmessung erfolgt dann in der angegebenen Weise.

Um in der abgemessenen Gasprobe den Sauerstoff zu bestimmen, stellt man die Gaspipette auf ein Bänkchen, dessen Höhe so bemessen ist, dass die Spitze der Kapillare der danebenstehenden Messröhre mit der der Pipette in gleicher Höhe liegt. Man setzt den Quetschhahn auf das Schlauchstück der letzteren und entfernt alsdann das den Verschluss bildende Glasstäbchen und den Korkstöpsel. Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Flüssigkeitsfaden der Pipette richtig eingestellt ist, verbindet man Messröhre und Absorptionsgefäss durch eine ⊓förmig gebogene Glaskapillare.

Fig. 8.

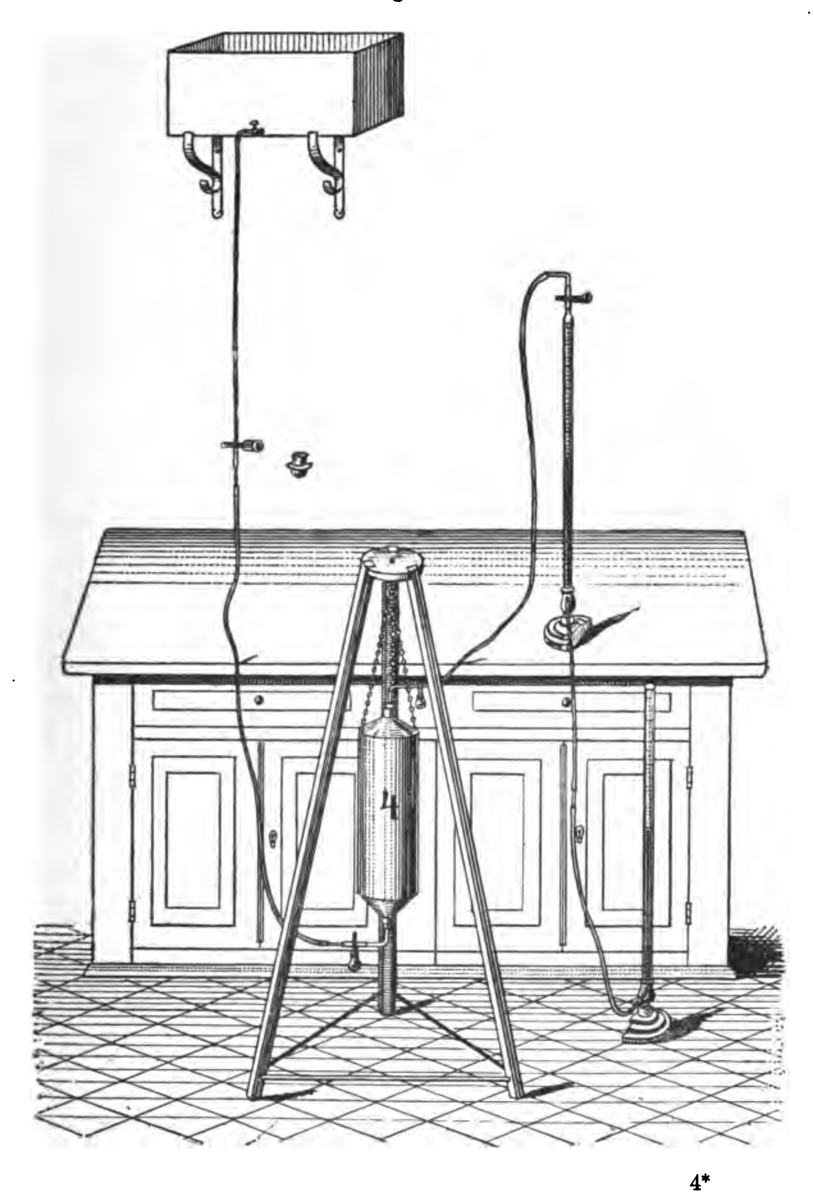
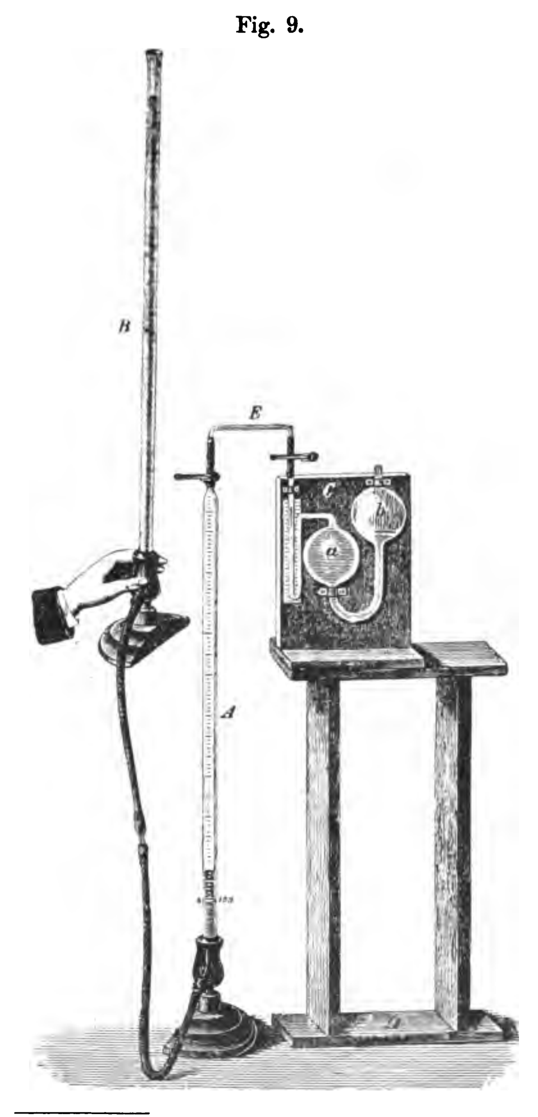


Fig. 9.

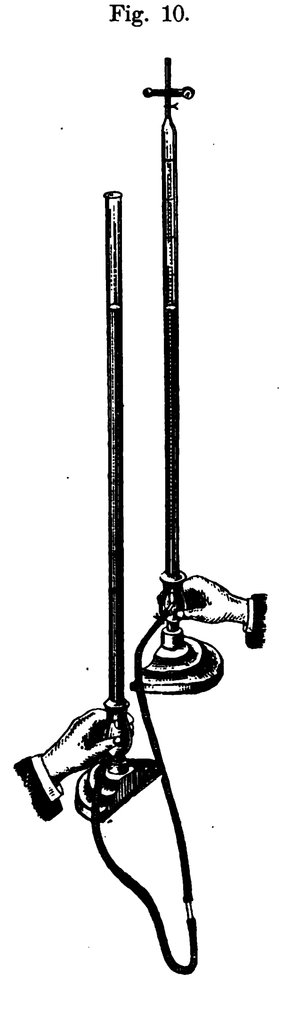


Alsdann schiebt man den Quetschhahn der Bürette auf den Glasansatz, hebt die Niveauröhre mit der linken Hand hoch und öffnet mit der rechten den Quetschhahn der Pipette, wobei das Gas in letztere übertritt (Fig. 9). Hat sich die Messröhre bis zur Kapillare mit Wasser gefüllt, so schliesst man beide Quetschhähne, nimmt die Verbindungskapillare ab und bringt durch sanftes Umschwenken das Gasgemisch in innige Berührung mit dem Absorptionsmittel.*) Hat sich die Absorption vollzogen, was in der Regel nach 2 bis 3 Minuten der Fall ist, so ver-

*) Bei der Anwendung von Phosphor als Absorptionsmittel ist dies jedoch nicht erforderlich, vielmehr kann man Bürette und Pipette miteinander verbunden lassen.

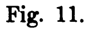
bindet man wieder beide Apparate durch die Kapillare, setzt die Niveauröhre auf den Boden und führt durch Oeffnen beider Quetschhähne den nicht absorbirten Gasrest wieder in die Messröhre zurück. Man muss dabei Acht geben, dass die Absorptionsflüssigkeit nicht in die Verbindungskapillare gelangt. Sollte dies bei alkalischen Flüssigkeiten vorkommen, so werden die Schlauchansätze so schlüpferig, dass sie die Glaskapillare nicht mehr zu halten vermögen. Man führt dann mittelst des Glasstäbchens einen Tropfen verdünnte Salz- oder Essigsäure in dieselbe ein, während man die Verbindungskapillare sorgfältig mit Wasser ausspült.

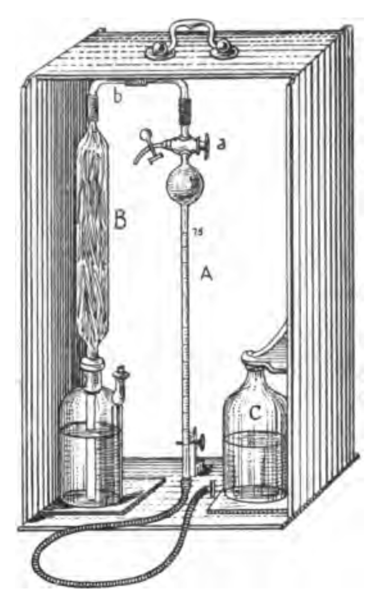
Fig. 10.



Nachdem man 2 Minuten gewartet hat, bis das Sperrwasser in der Bürette zusammengeflossen ist, bringt man die Flüssigkeitsspiegel in beiden Röhren mit dem Auge in gleiche Höhe und nimmt die Ablesung vor (Fig. 10). Die Pipette wird nach dem Gebrauche wieder mit Glasstäbchen und Kork verschlossen, worauf man erst den Quetschhahn wegnimmt. Verfährt man in umgekehrter Reihenfolge, so verschiebt sich der Flüssigkeitsfaden in der Kapillare und es bedarf beim nächstmaligen Gebrauche einer erneuten Einstellung.

b. Bestimmung mit dem Apparate von Lindemann-Winkler.


Fig. 11.



Wenn es sich darum handelt, den Sauerstoffgehalt der Grubenluft zu ermitteln, ohne dass gleichzeitig andere Bestandtheile derselben bestimmt werden sollen, kann man sich mit Vortheil des von O. Lindemann eingeführten und von Cl. Winkler verbesserten, in Fig. 11 abgebildeten Apparates bedienen, welcher die Ausführung der Analyse an Ort und Stelle gestattet und daher das Entnehmen und den Transport einer Wetterprobe überflüssig macht.

Die Haupttheile des Apparates sind die Messröhre *A*, das Absorptionsgefäss *B* und die Niveauflasche *C*. Die Messröhre ist oben kugelig erweitert und fasst vom Hahnschlüssel bis zur Nullmarke 100 cc. Der untere cylindrische Theil besitzt eine Eintheilung in $^1/_{10}$ cc, die aber nur bis zu 25 cc reicht. Das untere Ende der Messröhre steht durch einen Kautschukschlauch mit der Niveauflasche *C* in Verbindung, während das obere Ende durch einen sogenannten Dreiwegehahn von der die Röhre mit dem Absorptionsgefäss verbindenden ⊓ förmig gebogenen Kapillare abgeschlossen wird. Dieser besitzt ausser der gewöhnlichen, geraden Durchbohrung noch eine bogenförmige, welche vom Rande des Hahnschlüssels nach dem an denselben angeschmolzenen Glasröhrchen führt. Bei Stellung *A* (Fig. 12) sind Messröhre und Kapillare miteinander verbunden; dreht man den Hahn

um 90° (Fig. 13), so kommunizirt das Innere der Messröhre mit der umgebenden Luft. Das die Verlängerung des Hahnschlüssels bildende Röhrchen trägt ein Stückchen Kautschukschlauch mit Quetschhahn. Das Absorptionsgefäss *B* ist mit dünnen Phosphorstangen beschickt, welche durch einen seitlich oben angebrachten (in der Abbildung nicht sichtbaren) kleinen Tubus eingefüllt werden. Der Hals des Absorptionsgefässes ist luftdicht in den Tubus einer Flasche eingeschliffen, welche seitlich noch einen zweiten Tubus besitzt, durch welchen das Sperrwasser eingegossen wird. Der ganze Apparat ist in einem leicht transportabeln Kasten montirt, der beim Transport und ausser Gebrauche durch zwei Holzschieber verschlossen wird. Ein Holzbrettchen mit Charnier und Feder hält die Niveauflasche beim Tansporte in ihrer Lage fest.

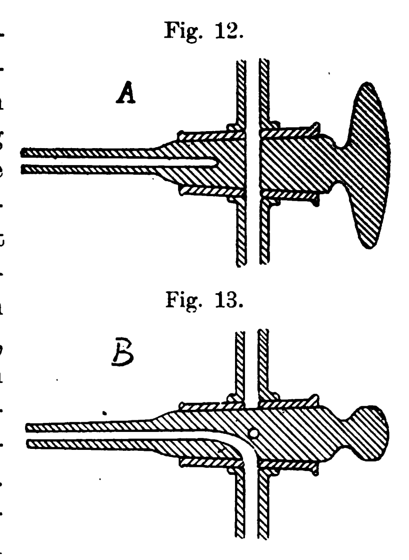


Fig. 12.
Fig. 13.

Um den Apparat zum Gebrauche fertig zu machen, füllt man zunächst durch Heben der Niveauflasche die Messröhre mit Wasser, wobei der Hahn die Stellung *B* hat und der Quetschhahn geöffnet wird. Alsdann dreht man den Hahn um 90° und zieht durch Senken der Niveauflasche das Sperrwasser in dem Absorptionsgefässe bis zu der oben am Kapillaransatze angebrachten Marke empor. Alsdann giebt man dem Hahne die Stellung *B* und füllt wieder die Messröhre mit Wasser, bis dieses zu dem Kautschukschlauche austritt, worauf man den Quetschhahn schliesst.

Mit dem so vorbereiteten Apparate begiebt man sich an den betreffenden Ort der Grube, wo die Sauerstoffbe-

stimmung vorgenommen werden soll. Durch Oeffnen des Quetschhahnes und Senken der Niveauflasche bewirkt man das Ansaugen der Gasprobe. Man lässt etwas mehr als 100 cc eintreten, komprimirt alsdann durch Heben der Niveauflasche das Gas auf weniger als 100 cc. Hierauf kneift man mit Daumen und Zeigefinger den Kautschukschlauch dicht unterhalb der Messröhre ab, senkt die Niveauflasche und stellt durch vorsichtiges Lüften des Daumens den Flüssigkeitsspiegel auf die Nullmarke ein. Nun braucht man nur noch durch momentanes Oeffnen des Quetschhahnes den in der Röhre herrschenden Ueberdruck zu beseitigen, um genau 100 cc Gas in der Messröhre abgesperrt zu haben. Bringt man zur Kontrolle den Flüssigkeitsspiegel der Niveauflasche mit dem der Messröhre in gleiche Höhe, so muss dieser genau auf die Nullmarke einspielen.

Um den Sauerstoff zu absorbiren, giebt man dem Dreiwegehahn die Stellung *A* und führt durch Heben der Niveauflasche das Gas in das Absorptionsgefäss über, worin man es 3 Minuten belässt. Hierauf saugt man es durch Senken der Niveauflasche wieder in die Messröhre zurück, wobei man darauf achtet, dass das Sperrwasser des Absorptionsgefässes wieder genau bis zur Marke emporgezogen wird, und dreht den Hahn um 90°. Sodann bringt man den Flüssigkeitsspiegel von *A* und *C* in gleiches Niveau und nimmt die Ablesung vor. — Lässt man nach beendeter Analyse den Gasrest durch Oeffnen des Quetschhahnes und Heben der Niveauflasche entweichen, so ist der Apparat zu einer neuen Bestimmung fertig.

2. Die Bestimmung der Kohlensäure.

Als Absorptionsmittel für Kohlensäure bedient man sich bei der gasvolumetrischen Analyse der Kalilauge. Man erhält eine solche von passender Konzentration, wenn man 250 g reines, aber nicht nothwendiger Weise durch Alkohol

gereinigtes Aetzkali in 1 l Wasser löst. 1 cc dieser Lösung vermag etwa 40 cc Kohlensäure zu absorbiren. Ist die Lösung durch einen Niederschlag getrübt, so lässt man sie durch längeres Stehen in einem bedeckten Topfe von Steinzeug sich abklären und giesst sie vorsichtig vom Bodensatze ab. Man bewahrt sie in einer mit Kork- oder Kautschukstopfen verschlossenen Flasche auf; Glasstöpsel, mit Kalilauge befeuchtet, setzen sich, namentlich wenn die Flasche nur selten geöffnet wird, leicht im Halse fest und lassen sich dann nur schwierig wieder lösen.

a. Bestimmung mit dem Apparate von Hempel.

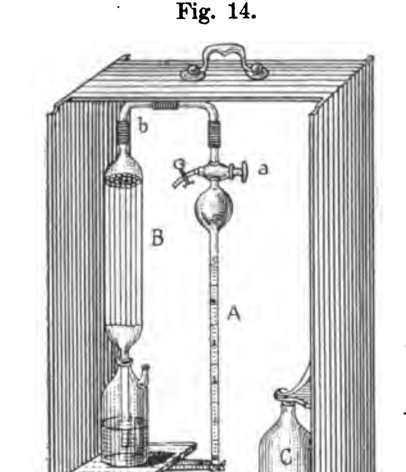
Da die mit dem Hempel'schen Apparate erreichbare Genauigkeitsgrenze nur 0,2 Prozent beträgt, erscheint die Benützung dieses Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure in Grubenwettern nur dann angezeigt, wenn es sich um verhältnissmässig grosse Mengen dieses Gases handelt.

Die Ausführung der Bestimmung erfolgt genau wie die des Sauerstoffs. Als Absorptionsgefäss benützt man eine einfache Gaspipette (Fig. 4), die man mit Kalilauge von der angegebenen Konzentration beschickt. Wenn man durch sanftes Umschwenken (nicht heftiges Schütteln) für innige Berührung des Gases mit der Flüssigkeit sorgt, ist die Absorption in weniger als 1 Minute beendet. Indess empfiehlt es sich, so lange man noch keine Uebung besitzt, nach erfolgter Ablesung der Volumkontraktion das Gas noch ein zweites Mal in die Pipette überzuführen, um sich von der Vollständigkeit der Absorption zu überzeugen.

Sollen Sauerstoff und Kohlensäure in ein und derselben Wetterprobe bestimmt werden, so absorbirt man zuerst die Kohlensäure durch Kalilauge und dann den Sauerstoff durch Phosphor oder Pyrogallussäure.

b. Bestimmung mit dem Apparate von Cl. Winkler.

Fig. 14.



Der Apparat (Fig. 14) ist ganz ähnlich dem Lindemann-Winkler'schen Apparate konstruirt und bezüglich seiner Verwendung gilt, mutatis mutandis, das über jenen gesagte. Er eignet sich namentlich zur Bestimmung der Kohlensäure in an Schlagwettern armen aber an Kohlensäure reichen Gruben, wo nicht gleichzeitig mit der Kohlensäurebestimmung auch eine Methanbestimmung ausgeführt werden muss, gelangt daher mit Vortheil auch in Braunkohlengruben zur Anwendung. Die mit demselben erreichbare Genauigkeitsgrenze beträgt $^1/_{10}$ Vol.Prozent.

Die Messröhre *A* ist oben zu einer Kugel erweitert, in ihrem unteren cylindrischen Theile aber so eng, dass dieser nur etwas über 5 cc fasst. Er ist in $^1/_{10}$ cc getheilt. Oben ist die Messröhre durch einen Dreiwegehahn, unten behufs genauerer Einstellung mit einem gewöhnlichen Glashahne verschlossen und fasst etwas über 100 cc. Das Absorptionsgefäss *B* dient zur Aufnahme der Kalilauge, welche durch den seitlichen Tubus der Flasche, in die der Hals von *B* eingesetzt ist, eingefüllt wird. Zur Vergrösserung der mit dem Absorptionsmittel befeuchteten Oberfläche ist *B* mit einem Bündel von Glasröhren gefüllt.

Das Vorrichten des Apparates und das Ansaugen der Gasprobe erfolgt wie auf Seite 55 beschrieben. Das Ein-

stellen auf die Nullmarke geschieht jedoch nicht durch Abkneifen des Kautschukschlauches, sondern durch vorsichtiges Oeffnen und Wiederschliessen des Glashahnes *c*. Hat man durch Lüften des Quetschhahnes den Ueberdruck aus der Röhre entfernt, so öffnet man *c*, giebt dem Dreiwegehahn *a* die Stellung, dass die Messröhre mit dem Absorptionsgefäss kommunizirt, und führt durch Heben der Niveauflasche das Gas in jenes über. Man kann die Absorption beschleunigen, indem man durch Heben und Senken der Niveauflasche das Gas hinüber und herüber wandern lässt, wobei an der Stellung von *a* nichts geändert zu werden braucht. Ist dies einige Male geschehen, so führt man das Gas wieder in die Messröhre zurück, dreht *a* um 90° und schliesst *c*, nachdem die Flüssigkeit in *A* und *C* in gleiches Niveau gebracht hat. Alsdann nimmt man erst die Ablesung vor.

3. Die Bestimmung des Kohlenoxyds.

Kohlenoxyd in einigermaassen beträchtlicher Menge — denn nur darum kann es sich hier handeln, da zur Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen leider noch einfache Methoden fehlen — ist verhältnissmässig selten Gegenstand der Analyse bei der Untersuchung von Grubenwettern. Indess kann der Fall eintreten bei der Untersuchung von Brandwettern oder Nachschwaden.

Als Absorptionsmittel benützt man eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, welche man nach der Vorschrift von Winkler in folgender Weise herstellt: 250 g Ammoniumchlorid löst man in 750 cc Wasser, bringt die Lösung in eine mit Kautschukstopfen verschliessbare Flasche und fügt ihr 200 g Kupferchlorür hinzu. Bei öfterem Umschütteln löst sich dasselbe fast vollständig auf zu einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit, die sich in verschlossenem Gefässe beliebig lange hält, wenn man in dieselbe einen vom Boden bis zum Halse der Flasche reichenden, schraubenförmig

gewundenen Kupferdraht stellt. Beim Gebrauche muss der Lösung $^1/_3$ ihres Volumens einer konzentrirten Ammoniakflüssigkeit zugesetzt werden. Zur Bestimmung des Kohlenoxyds bedient man sich des Hempel'schen Apparates. Da die ammoniakalische Lösung durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird, verwendet man sie in einer zusammengesetzten Pipette mit Wasserverschluss (Fig. 6). Beim Füllen derselben verfährt man in der Weise, dass man mittelst angesetzten Kautschukschlauchs und Trichters zuerst 50 cc konzentrirte Ammoniakflüssigkeit durch den Glasstutzen in die Kugel eingiesst und dann 150 cc der Kupferchlorürlösung nachfüllt. 1 cc dieser ammoniakalischen Lösung vermag 16 cc Kohlenoxyd zu absorbiren. Da indess nach öfterem Gebrauche die Lösung nur langsam absorbirt, so empfiehlt es sich, die Füllung bald wieder zu erneuern, was hier um so eher angängig ist ohne grosse Materialverschwendung, als Kohlenoxydbestimmungen auf der Grube nur selten auszuführen sein werden.

Da eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung sowohl Sauerstoff als auch Kohlensäure absorbirt, müssen diese beiden Gase vor der Bestimmung des Kohlenoxyds entfernt werden. Liegt die Vermuthung vor, dass in einer Wetterprobe Kohlenoxyd vorhanden sei, so bestimmt man zuerst die Kohlensäure durch Absorption mit Kalilauge, sodann den Sauerstoff durch Absorption mit Phosphor oder Pyrogallussäure und schliesslich das Kohlenoxyd durch ammoniakalisches Kupferchlorür.

B. Die titrimetrische Bestimmung.

Chemische Reaktionen vollziehen sich stets nach bestimmten, unveränderlichen Gewichtsverhältnissen. Bestimmte Mengen eines Gases, das von einer geeigneten Substanz unter Bildung einer chemischen Verbindung absorbirt wird, verbrauchen daher bei der Absorption eine aus den Verbindungs-

verhältnissen berechenbare Menge dieser Substanz. Umgekehrt vermag eine gewisse Menge der letzteren eine ganz bestimmte Menge des betreffenden Gases zu absorbiren. Wenn man daher eine genau bekannte Menge des Absorptionsmittels mit einem das absorbirbare Gas enthaltenden Gasgemische zusammenbringt und nach vollzogener Absorption ermittelt, wieviel von dieser Substanz noch in unverändertem Zustande vorhanden ist, so kann man aus der Menge der verbrauchten Substanz die Menge des absorbirten Gases berechnen. Auf dieses Prinzip gründen sich einige unserer exaktesten gasanalytischen Methoden.

Um die umständliche und zeitraubende Operation des Abwägens des Absorptionsmittels in die bequemere des Abmessens zu verwandeln, bedient man sich zur Absorption eines Gases Auflösungen von ganz bestimmtem Gehalte und zwar giebt man diesen Lösungen eine solche Konzentration, das 1 cc derselben genau 1 cc des betreffenden Gases, im Normalzustande gedacht, also bei 760 mm Druck, 0° und trocken, zu absorbiren vermag. Derartige Lösungen bezeichnet man als gasnormale Lösungen. Die Menge der in einem Liter derselben aufzulösenden Substanz ergiebt sich unter Zugrundelegung des Litergewichts des Gases aus den Verbindungsverhältnissen. Den Ueberschuss des Absorptionsmittels ermittelt man ebenfalls maassanalytisch, durch „Titriren“, indem man aus einem Messgefässe soviel von der Lösung einer anderen mit der Absorptionssubstanz ebenfalls in chemische Reaktion tretende Verbindung hinzufliessen lässt, bis ein durch Zusatz eines sogenannten Indikators herbeigeführter Farbenumschlag der Lösung das Ende der Reaktion anzeigt. Auch dieser Flüssigkeit giebt man eine solche Konzentration, dass 1 cc derselbem einem Cubikcentimeter der gasnormalen Absorptionsflüssigkeit entspricht, und damit auch einem Cubikcentimeter des Gases gleichwerthig ist. Man hat dann nur nöthig, von dem angewandten Volumen der gasnormalen Absorptionsflüssigkeit das beim

„Zurücktitriren" verbrauchte Volum zu subtrahiren, um die Anzahl Cubikcentimeter zu erfahren, welche zur Absorption benöthigt wurden und damit zugleich die Anzahl Cubikcentimeter des in dem untersuchten Gasgemische vorhandenen Gases.

Bei der Untersuchung von Grubenwettern bedient man sich der titrimetrischen Methode in erster Linie zur Bestimmung der Kohlensäure. Diese Methode hat vor der gasvolumetrischen den Vorzug, dass man sehr viel grössere Volumina zur Untersuchung verwenden kann und dass sich auch die Kohlensäure mit erheblich grösserer Genauigkeit ermitteln lässt. Sie wird namentlich zur Bestimmung kleiner Kohlensäuregehalte verwandt, überhaupt wenn es sich um eine sehr genaue Bestimmung dieses Gases handelt.

Da nun das Methan bei der Verbrennung mit überschüssigem Sauerstoffe ein gleiches Volumen Kohlensäure liefert, ermöglicht die titrimetrische Kohlensäurebestimmung auch die exakte Bestimmung dieses wichtigsten aller Grubengase nach derselben Methode.

1. Bestimmung der Kohlensäure.

Als Absorptionsmittel benützt man eine gasnormale Lösung von Bariumhydroxyd, sogenanntes Barytwasser, das sehr begierig Kohlensäure absorbirt unter Bildung eines unlöslichen, weissen, flockigen Niederschlags von kohlensaurem Barium. Die Menge des zur Herstellung einer gasnormalen Lösung nöthigen Bariumhydroxyds lässt sich nach der chemischen Gleichung

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = Ba\,CO_3 + H_2O$$

berechnen, wenn man für die einzelnen Verbindungen ihre Molekulargewichte einsetzt. Dann geben

$$171\,Th.\ Ba\,(OH)_2 + 44\,Th.\ CO_2 = 197\,Th.\ Ba\,CO_3 + 18\,Th.\ H_2\,O$$

1 Liter Kohlensäure im Normalzustande wiegt 1,965 g. Die

Menge des Bariumhydroxyds berechnet sich dann nach der Gleichung

$$44:171 = 1{,}965:x$$
$$x = 7{,}637 \text{ g } Ba(OH)_2.$$

Das käufliche krystallisirte Bariumhydroxyd enthält jedoch noch 8 Moleküle Krystallwasser, daher entsprechen

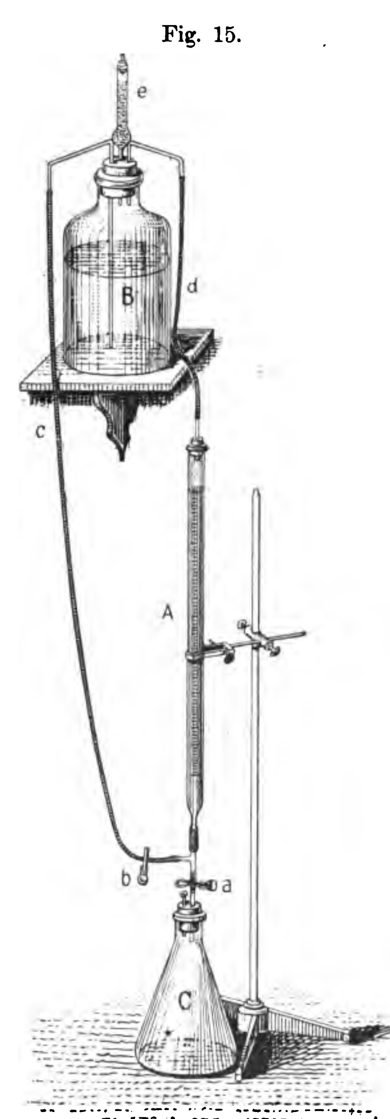
$$7{,}637 \text{ g } Ba(OH)_2 = 14{,}009 \text{ g } Ba(OH)_2 + 8\,H_2O.$$

Wäre das krystallisirte Bariumhydroxyd in reinem und luftbeständigem Zustande erhältlich, so hätten wir diese Menge möglichst genau abzuwägen und zu einem Liter in Wasser zu lösen, um eine gasnormale Lösung zu erhalten. Da das Bariumhydroxyd aber stets beträchtliche Mengen von unlöslichem Bariumkarbonat enthält, und gelöst sich nicht unverändert aufbewahren lässt, so begnügen wir uns mit einer Lösung von annähernd gasnormaler Konzentration und stellen vor dem jedesmaligen Gebrauche ihren „Titer", d. i. ihren Wirkungswerth in Bezug auf Kohlensäure fest. Man wägt 15 g käufliches Bariumhydroxyd (der Ueberschuss entspricht annähernd dem durchschnittlichen Grade der Verunreinigung der Substanz) ab, giebt es in eine Stöpselflasche und übergiesst es mit 1 l destillirten Wassers. Unter öfterem Umschütteln gehen die Krystalle in Lösung und an ihre Stelle tritt ein feiner, flockiger Niederschlag von Bariumkarbonat. Man lässt dann ruhig so lange stehen, bis derselbe sich vollständig abgesetzt hat und giesst alsdann die klare Lösung vorsichtig von dem Niederschlage ab in die Aufbewahrungsflasche.

Wollte man dieser Flasche bei jeder Analyse ein bestimmtes Volumen Barytwasser mittelst einer Saugpipette entnehmen, so würde sich die Flüssigkeit durch Anziehung von Kohlensäure aus der Luft sehr bald trüben und allmählich immer mehr an Wirksamkeit einbüssen. Wir bedienen uns daher einer Vorrichtung, welche gestattet, der Vorrathsflasche beliebige Quantitäten Barytwasser unter gleich-

zeitiger Abmessung ihres Volumens zu entnehmen, ohne dass der Inhalt derselben durch die Kohlensäure der Luft verunreinigt werden kann, nämlich einer sogenannten Zu- und Abfluss-Bürette, welche mit der Vorrathsflasche durch einen Heber in Verbindung steht. Dieselbe (Figur 15) besteht aus einer in $^1/_{10}$ cc getheilten Messröhre *A* von 50 cc Fassungsraum, welche an ihrem unteren Ende ausgezogen ist. Dieser Theil ist durch ein Stück Kautschukschlauch mit einem ⊣förmigen Rohre und dieses wiederum mit der 10 cm langen, zu einer feinen Spitze ausgezogenen Ausflussröhre verbunden. Zwischen dieser und dem ⊣Rohre befindet sich der Quetschhahn *a*. Oberhalb dieser Bürette steht auf einer an der Wand befestigten Konsole die Vorrathsflasche *B*, welche mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die eine Durchbohrung geht eine heberartig gebogene

Fig. 15.



Glasröhre bis fast auf den Boden der Flasche, während ihr anderes Ende durch einen Gummischlauch *c* mit dem ⊣Stücke der Bürette verbunden ist, vor welchem sich ein zweiter Quetschhahn *b* befindet. Die zweite Durchbohrung trägt eine ebenso gebogene Röhre, deren einer Schenkel aber dicht unter dem Stopfen abgeschnitten ist; ein kurzer Schlauch *d* verbindet den anderen Schenkel mit dem oberen Ende der Messröhre. In die dritte Durchbohrung ist eine mit Natronkalk beschickte Absorptionsröhre *e* eingesetzt.

Zunächst füllt man den Heber *c* mit der Flüssigkeit, indem man bei geöffneten Quetschhähnen in *e* bläst. Oeffnet man dann *b*, während *a* geschlossen ist, so füllt sich die Messröhre mit der Lösung. Schliesst man hierauf *b* und öffnet *a*, so fliesst dieselbe durch die Abflussröhre in feinem Strahle aus; die durch *e* nachströmende Luft wird durch den Natronkalk von Kohlensäure befreit. Vor dem Gebrauche darf man nicht vergessen, in der Ausflussröhre und dem Kautschukschlauche vorhandene Luftblasen zu entfernen, was durch momentanes Oeffnen und Schliessen von *a* oder durch Drücken auf den Schlauch geschehen kann. Will man ein bestimmtes Volumen der Lösung abmessen, so stelle man dieselbe stets vorher auf die am oberen Ende der Messröhre befindliche Nullmarke ein. Das Einstellen und Ablesen geschieht in gleicher Weise wie bei der Gasbürette (siehe Fig. 7). Man kann die Ablesung noch verschärfen, indem man sich eines sogenannten Schwimmers bedient, d. h. eines durch Quecksilber beschwerten, in der Flüssigkeit schwimmenden gläsernen Hohlkörpers, der an seinem cylindrischen Theile einen ringsumlaufenden Strich trägt, welchen man bei Einstellung auf eine bestimmte Marke mit dem betreffenden Theilstriche koïncidiren lässt.

Wird die Bürette nicht benützt, so verschliesst man die Ausflussspitze durch ein Stückchen Kautschukschlauch, in dessen anderes Ende man einen kleinen Abschnitt eines

Glasstabes gesteckt hat. Unterlässt man dies, so bildet sich an der Spitze ein Pfropf von kohlensaurem Barium.

Zur Bestimmung des Titers des ja nur annähernd gasnormalen Barytwassers sowie zum Zurückmessen des bei der Absorption der Kohlensäure verbliebenen Ueberschusses desselben bedienen wir uns einer gasnormalen Auflösung der Oxalsäure. Diese Säure verbindet sich mit dem Bariumhydroxyd in gleicher Weise wie Kohlensäure zu einem in Wasser unlöslichen Salz, dem oxalsauren Barium, nach der chemischen Gleichung:

$$Ba(OH)_2 + C_2O_4H_2 = C_2O_4Ba + 2H_2O.$$

Ein Molekül Oxalsäure ist daher gleichwerthig einem Moleküle Kohlensäure. Da die krystallisirte Oxalsäure 2 Moleküle Krystallwasser enthält, so entsprechen 44 Gewichtstheile Kohlensäure $90 + 2 \cdot 18 = 126$ Gewichtstheile der krystallisirten Oxalsäure. Die einem Liter Kohlensäure im Normalzustande entsprechende Menge Oxalsäure ergiebt sich daher aus der Gleichung:

$$44 : 126 = 1{,}965 : x.$$

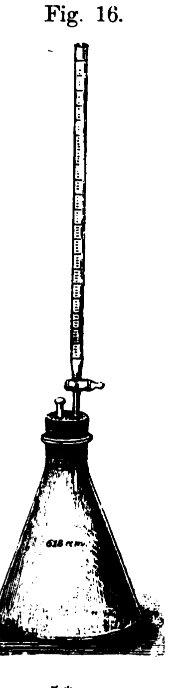
$$x = 5{,}628 \text{ g } C_2O_4H_2 + 2H_2O.$$

Da die Oxalsäure in chemisch reinem Zustande erhältlich ist und sich auch, ohne eine Veränderung zu erleiden, an der Luft abwägen lässt, so hat man bei der Herstellung der gasnormalen Lösung nur nöthig, 5,628 g möglichst genau abzuwägen, in Wasser aufzulösen und die Lösung in einem 1 l Messkolben bis genau zur Marke mit destillirtem Wasser aufzufüllen. Alsdann setzt man den Glasstöpsel auf, schüttelt gut um und füllt die Flüssigkeit in eine Flasche mit Glasstöpsel. Da mit Hülfe der Normal-Oxalsäurelösung der Titer des Barytwassers bestimmt wird, dieselbe also gewissermaassen das Urmaass für die Kohlensäure bildet, so ist der Anfertigung derselben die allergrösste Sorgfalt zuzuwenden. Bei längerem Liegen an der Luft verlieren die Oxalsäurekrystalle etwas Wasser, sie verwittern. Man muss sie daher

in einer gut verschlossenen Glasbüchse aufbewahren. Auch die Lösung erleidet allmählich eine, wenn auch nur geringe Zersetzung, namentlich unter Einwirkung des Lichtes und ändert dadurch ihren Titer. Es empfiehlt sich daher, immer nur einen Liter der Lösung auf einmal anzufertigen und dieselbe im Dunkeln aufzubewahren.

Die Bestimmung des Titers des Barytwassers erfolgt in der Weise, dass man aus der Zu- und Abflussbürette genau 10 cc in ein konisches Kölbchen, ein sogen. Erlenmeyer-Kölbchen, fliessen lässt und alsdann 2—3 Tropfen einer als Indikator dienenden Lösung von Phenolphtaleïn zusetzt, einer organischen Substanz, welche die Eigenthümlichkeit hat, Lösungen von ätzenden Alkalien violettroth zu färben, während saure Lösungen farblos bleiben. Zu der rothgefärbten Flüssigkeit lässt man alsdann aus der in Fig. 16 abgebildeten Glashahnbürette, die man aber hier an einem Stative befestigt hat, so lange Oxalsäurelösung unter fortwährendem, sanftem Umschwenken des Kölbchens hinzutropfen, bis die rothe Farbe eben verschwunden ist. Um den Farbenumschlag möglichst scharf beobachten zu können, benützt man als Unterlage ein Blatt weisses Papier. Man liest nun die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Oxalsäure ab und braucht dieselbe nur durch 10 zu dividiren, um den Titer des Barytwassers zu erfahren. Wurden z. B. zur Neutralisation von 10 cc Barytwasser 9,6 cc Normal-Oxalsäure verbraucht, dann entspricht 1 cc Barytwasser = 0,96 cc Oxalsäure = 0,96 cc Kohlensäure.

Fig. 16.



Wenn auch das Barytwasser in der Vorrathsflasche gegen das Eindringen von Kohlensäure geschützt ist, so ist es doch noth-

wendig, sofern die Kohlensäurebestimmungen sich nicht an einander anschliessen, jedesmal den Titer zu kontrolliren, was übrigens nur einige Minuten Zeit erfordert.

Die Ausführung der titrimetrischen Kohlensäurebestimmung erfolgt in dem Apparat von Hesse (Fig. 16). Derselbe besteht aus einer starkwandigen, konischen Flasche, deren Inhalt bis zu einer am Halse angebrachten ringförmigen Marke durch Auswägen mit Wasser ein für allemal ermittelt und auf der Flasche eingeätzt ist. Diese Flasche dient gleichzeitig als Mess- und Absorptionsgefäss. Man füllt dieselbe mit Wasser und setzt einen doppeltdurchbohrten Kautschukstopfen auf, dessen Durchbohrungen mit 2 Glasstöpseln verschlossen werden (siehe Fig. 1). Die Füllung mit dem zu untersuchenden Gasgemische erfolgt in der angegebenen Weise. Das Absorptionsmittel füllt man ein, indem man den einen Glasstabverschluss entfernt und ohne Verzug die Ausflussröhre der auf der Nullmarke eingestellten Zu- und Abflussbürette durch die Stopfen schiebt, sodass die Spitze frei in die Flasche ragt (Fig. 15). Alsdann lässt man ein bestimmtes Volumen Barytwasser in die Flasche einfliessen mit der Vorsicht, dass dasselbe nicht an der Wand des Gefässes hinabfliesst.

Die Menge des anzuwendenden Barytwassers, das unter allen Umständen in beträchtlichem Ueberschusse vorhanden sein muss, richtet sich nach dem Volumen des angewandten Gasgemisches, also nach der Grösse der Flasche, und nach dem zu erwartenden Kohlensäuregehalte. Ist jenes nicht grösser als 1 l und überschreitet dieser 1 Vol.-Prozent nicht, so sind 20 cc völlig ausreichend. Ein Lüften des anderen Glasstabverschlusses ist während des Einlassens des Barytwassers in der Regel nicht erforderlich. Hierauf zieht man die Ausflussröhre wieder heraus und verschliesst die Flasche sofort wieder mit dem Glasstabe. Es entweicht hierbei aus der Flasche ein dem angewandten Barytwasser entsprechendes Volumen Gas, welches von der zur Untersuchung verwen-

deten Menge des Gasgemisches in Abzug gebracht werden muss. Unter öfterem, sanftem Umschwenken lässt man das Gas mit dem Barytwasser so lange in Berührung, bis man sicher sein kann, dass alle Kohlensäure absorbirt ist. Man benützt die Zwischenzeit, um den Titer des Barytwassers in der angegebenen Weise zu bestimmen, respektive zu kontrolliren. Nach etwa 10 Minuten misst man das nicht verbrauchte Barytwasser mit gasnormaler Oxalsäure zurück. Man füllt zu diesem Zwecke die Glashahnbürette mit der Oxalsäure und stellt die Lösung auf die Nullmarke ein. Alsdann öffnet man den einen Glasstabverschluss der Absorptionsflasche und lässt aus einem Glasröhrchen, dass man durch die Durchbohrung steckt, 2—3 Tropfen Phenolphtaleïn zufliessen, wodurch die trübe Flüssigkeit deutlich roth gefärbt werden muss. Bliebe dieselbe farblos, so wäre dies ein Zeichen, dass alles Barytwasser verbraucht, also zu wenig zugesetzt worden wäre. Alsdann würde man nochmals die gleiche Menge Barytwasser aus der Zu- und Abflussbürette zufliessen lassen und erst nach vollständiger Absorption das Zurückmessen vornehmen. Zu diesem Behufe steckt man die Glashahnbürette mit der Spitze durch die eine Durchbohrung des Stopfens, so dass die Flüssigkeit frei abfliessen kann (Fig. 15), und lässt durch vorsichtiges Oeffnen des Glashahnes die Oxalsäure unter fortwährendem, sanftem Umschwenken zutropfen. Lässt man Oxalsäure rasch zufliessen, so kann ausser dem Bariumhydroxyd auch das gebildete kohlensaure Barium von der Säure angegriffen und die Bestimmung dadurch unrichtig werden. Sobald die rothe Farbe verschwunden ist, schliesst man den Hahn und liest das verbrauchte Säurevolumen ab. Die Differenz aus dem angewandten Volumen Barytwasser, multiplizirt mit seinem Titer, und der verbrauchten Oxalsäure ergiebt das Volumen der Kohlensäure. Da dies aber im Normalzustande gedacht ist, so muss man unter Zugrundelegung des herrschenden Barometerstandes und der Temperatur das angewandte Gas-

volumen nach Abzug des Volumens des Barytwassers auf den Normalzustand umrechnen. Durch Vergleich dieses korrigirten Volumens mit der gefundenen Anzahl Cubikcentimeter Kohlensäure ergiebt sich der Prozentgehalt an diesem Gase.

Beispiel.

$B = 722$ mm,
$t = 19^0$,
Titer der Oxalsäure: Normal 1 cc = 1 cc Kohlensäure,
Titer des Barytwassers 1 cc = 0,94 cc Kohlensäure,
Inhalt der Absorptionsflasche = 1022 cc,
Angewendetes Barytwasser = 10 cc,
Zur Untersuchung verwendet 1012 cc, korrigirt: 870 cc.
10 cc Barytwasser
erfordern 9,4 cc Oxalsäure = 9,4 cc Kohlensäure,
Beim Rücktitriren
verbraucht 5,2 cc Oxalsäure = 5,2 cc Kohlensäure,
Differenz 4,2 cc Oxalsäure = 4,2 cc Kohlensäure.

Demnach gefunden in 870 cc des untersuchten Gases 4,2 cc Kohlensäure

$$870 : 4,2 = 100 : x;$$
$$x = 0,48 \text{ Vol.-Proz. Kohlensäure.}$$

2. Bestimmung des Methans.

Die Bestimmung des Methans kann auf rein gasvolumetrischem Wege erfolgen durch Messen der Volumverminderung, welche ein methanhaltiges Gasgemisch beim Verbrennen dieses Kohlenwasserstoffs erfährt. So einfach und bequem diese Methode ist, wenn es sich um die Bestimmung grösserer Mengen dieses Gases handelt, z. B. bei der Analyse des Leuchtgases, ebenso schwierig ist es, auf diesem Wege noch Zehntel oder gar Hundertel von Prozenten Methan mit Sicherheit zu ermitteln. Da bei dieser Methode immer nur eine verhältnissmässig kleine Menge des zu unter-

suchenden Gases angewendet werden kann, so ist dann die bei der Verbrennung eintretende Volumveränderung so gering, dass es nothwendig ist, alle störenden äusseren Einflüsse, wie Schwankungen der Temperatur und des Drucks, ferne zu halten, den Fehler, welcher infolge der Löslichkeit der Gase in Wasser entsteht, durch Benützung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit zu vermeiden, und schliesslich noch die feinsten Messinstrumente anzuwenden, wenn anders die Analyse Anspruch auf Genauigkeit und Verlässigkeit haben soll. Dadurch wird aber der ganze Apparat so komplizirt und erfordert zu seiner Handhabung so viel Uebung, dass er für den praktischen Gebrauch auf der Grube, wo die Ausführung der Analysen meist in die Hände eines Steigers gelegt werden muss, wenig geeignet erscheint. Aehnlich verhält es sich mit denjenigen Apparaten, welche auf der Messung der Druckdifferenz bei gleichbleibendem Volumen basiren.

Eine Methode der Methanbestimmung, welche den Bedürfnissen des praktischen Grubenbetriebes entspricht, muss gestatten, den Methangehalt von Grubenwettern auf Hundertel von Prozenten genau zu ermitteln und trotzdem bei einfachster Apparatur auch in minder geübten Händen befriedigende Resultate liefern. Diesen Bedingungen entspricht die Winkler'sche Methode, welche auf der titrimetrischen Bestimmung der bei der Verbrennung des Methans gebildeten Kohlensäure beruht. Sie hat vor Allem auch den Vorzug, dass sie die Anwendung beliebig grosser Mengen des zu untersuchenden Gasgemisches zulässt.

Ein weiterer Vorzug dieser Methode ist, dass sämmtliche Operationen, Abmessen des Gasgemisches, Verbrennen des Methans, Absorption der gebildeten Kohlensäure und Zurückmessen des überschüssigen Barytwassers in ein und demselben Gefässe vorgenommen werden, sodass jeder Transport des Gases wegfällt.

Da die Verbrennung des Methan sich nach folgenden Volumverhältnissen vollzieht:

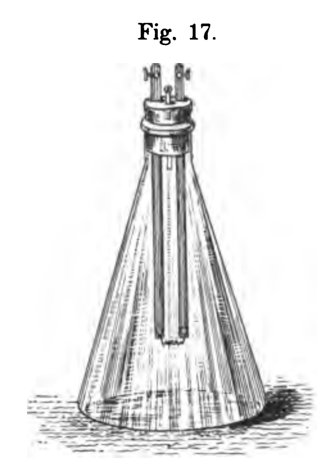
$$1 \text{ Vol. } CH_4 + 2 \text{ Vol. } O = 1 \text{ Vol. } CO_2 + 2 \text{ Vol. Wasserdampf}$$

so entspricht das Volumen der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure einem gleichen Volumen ursprünglich vorhandenen Methans.

Die Vereinigung von Methan und Sauerstoff vollzieht sich bei der Berührung des Gasgemisches mit durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachtem Platin vollkommen ruhig, sofern der Methangehalt weniger als 6 Prozent beträgt.

Der Apparat besteht in der Hauptsache aus einer Absorptionsflasche von gleicher Form wie die bei der titrimetrischen Kohlensäurebestimmung verwendete (Fig. 17). Die Grösse derselben richtet sich nach dem zu erwartenden Methangehalte. Zur Bestimmung kleiner Methangehalte in den ausziehenden Wetterströmen verwendet man in der Regel solche von 2 l Inhalt. Bei der Analyse methanreicher Wetter mit etwa 1 Vol.-Prozent und mehr Methan genügen solche mit 1 l Fassungsraum. Am Halse der Flasche befindet sich eine kreisrunde Marke, bis zu welcher der Stopfen eingeschoben wird. Der Inhalt der Flasche bis zu dieser Marke wird durch Auswägen mit Wasser genau ermittelt und auf der Flasche eingeätzt. Ausser einem doppelt durchbohrten Stopfen mit Glasstabverschlüssen, wie beim Hesse'schen Apparate, gehört zu der Flasche noch ein zweiter, dreifach durchbohrter Kautschukstopfen, welcher den Verbrennungsapparat trägt. Dieser besteht aus zwei

Fig. 17.



Messingstäben, welche bei aufgesetztem Stopfen bis in die Mitte des Flascheninneren ragen und an ihren Enden durch einen mittelst kleiner Schräubchen befestigten, schraubenförmig gewundenen Platindraht verbunden sind. Derselbe ist 0,35 mm dick und in gestrecktem Zustande, abzüglich der eingeklemmten Enden, 7 cm lang. An den anderen Enden der Stäbe befinden sich Oesen mit Klemmschrauben zum Befestigen der Stromzuführungs-Drähte. Die dritte Durchbohrung des Stopfens enthält einen Gtasstabverschluss. Um die Flasche während der Verbrennung durch Wasser kühlen zu können, benützt man einen etwa 45 cm hohen und 30 cm im Durchmesser haltenden Blechcylinder, an welchem eine eiserne Stange befestigt ist, die einen beweglichen Halter trägt, welcher den Zweck hat, die mit Gas gefüllte, unter Wasser getauchte Flasche am Aufsteigen zu verhindern. Die Stromzuleitungsdrähte müssen mindestens 1 mm dick und, da sie unter Wasser tauchen, mit Guttapercha isolirt sein.

Am besten ist es, die Füllung der Flasche mit dem zu untersuchenden Gase in der Grube selbst vorzunehmen, indem man die mit Wasser gefüllte Flasche an dem betreffenden Orte, wo die Gasprobe entnommen werden soll, entleert und den Stopfen mit den Glasstabverschlüssen bis zur Marke einschiebt. Ueber Tage vertauscht man dann denselben unter Wasser mit dem die Elektroden tragenden Kautschukstopfen, wobei darauf zu achten ist, dass der Platindraht nicht verbogen wird. Wurde die Wetterprobe in einem Sammelcylinder genommen, so erfolgt das Füllen der Flasche aus demselben in der durch Fig. 18 veranschaulichten Weise. Zuerst vertauscht man unter Wasser die Vollpfropfen des Sammelcylinders durch solche mit Glasrohr und Quetschhahnverschluss, verbindet dann die untere Röhre des an einem Stative aufgehängten Cylinders mit dem Wasserreservoir und drückt das Gas durch einen Kautschukschlauch in die mit Wasser gefüllte und unter

Fig. 18.

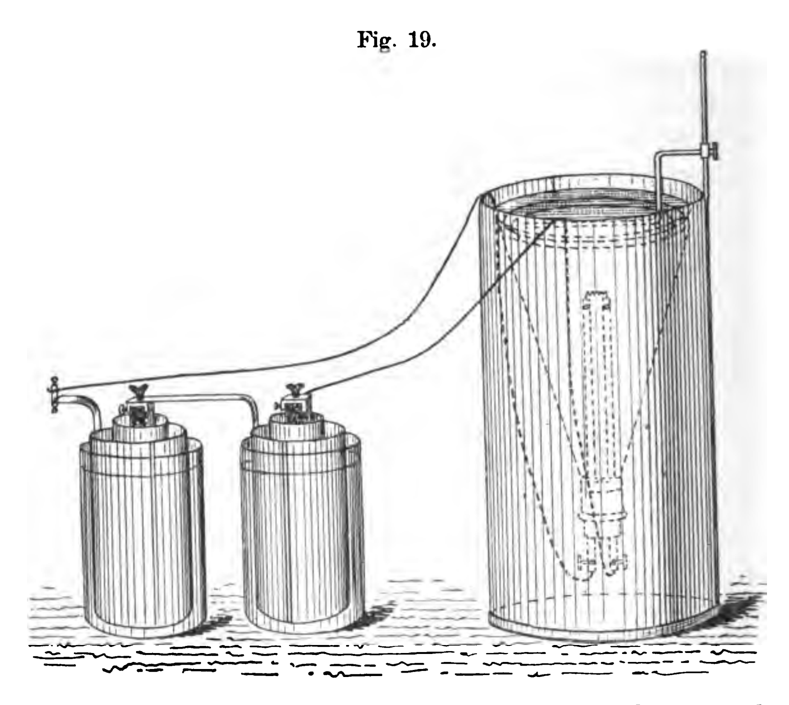


Wasser umgekehrte Flasche, worauf man den Stopfen mit den Elektroden einsetzt.

Die Gegenwart organischer Substanz beeinträchtigt, wie die Erfahrung gezeigt hat, die Genauigkeit der Analysenresultate. Um daher das Gas vor der Berührung mit dem Kautschukstopfen während der Verbrennung zu schützen, entfernt man den Glasstabverschluss und lässt behende aus einer Messpipette 10 cc Wasser in die Flasche einfliessen, worauf man den Verschluss sofort wieder einsetzt. Beim Umkehren der Flasche bedeckt dann die Wasserschicht den Stopfen. Natürlich muss das Volumen derselben ebenso wie auch das bekannte Volumen der Elektroden von dem Inhalte der Flasche in Abzug gebracht werden. Alsdann verbindet man die Elektroden mit den Leitungsdrähten und senkt die Flasche in verkehrter Stellung in das Kühlgefäss, so dass ihr Boden vollständig von Wasser bedeckt ist, worauf der Strom geschlossen wird (Fig. 19). Der Platindraht muss dadurch zur hellen Rothgluth erhitzt werden, was bei den angegebenen Dimensionen des Drahtes durch einen Strom von 7—8 Ampère erfolgt. Ist derselbe schwächer, so kommt der Draht nicht in lebhaftes Glühen und die Verbrennung wird unvollständig; bei zu starkem Strom schmilzt der Platindraht durch. Das Glühen lässt man sicherheitshalber eine halbe Stunde andauern, wenngleich die Verbrennung meist schon in erheblich kürzerer Zeit beendet ist.

Nach Unterbrechung des Stromes nimmt man die Flasche aus dem Kühlgefässe und lässt durch die dritte Durchbohrung des Stopfens aus der Zu- und Abflussbürette in der bei der titrimetrischen Kohlensäurebestimmung beschriebenen Weise 25 cc Barytwasser einfliessen, mit der Vorsicht, dass die Elektroden nicht von demselben benetzt werden. Unter öfterem Umschwenken vollzieht sich die Absorption der gebildeten Kohlensäure. Während dessen kontrollirt man den Titer des Barytwassers. Hierauf vertauscht man den Stopfen mit den Elektroden gegen den früheren und titrirt den

Fig. 19.



Ueberschuss des Barytwassers, wie Seite 69 beschrieben, zurück. Aus der Differenz zwischen der Anzahl der angewendeten Cubikcentimeter Barytwasser, multiplizirt mit dem Titer desselben, und der verbrauchten Cubikcentimeter gasnormaler Oxalsäure, ergiebt sich die Menge der nach der Verbrennung vorhandenen Kohlensäure.

Da aber die Grubenwetter nie frei von Kohlensäure sind, so ist in der auf diese Weise gefundenen Kohlensäure auch die ursprünglich vorhandene inbegriffen. Dieselbe muss daher in einer besonderen Probe nach dem Verfahren von Hesse ermittelt und von der Gesammtkohlensäure in Abzug gebracht werden. Die Differenz ergiebt dann die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure, deren Volum gleich ist dem Volum des ursprünglich in dem Gasgemische vorhandenen Methans. Die Bestimmung der Kohlensäure

lässt sich bequem während der Verbrennung des Methans ausführen.

Bei der Untersuchung relativ methanreicher Wetter kann es vorkommen, dass beim Schliessen des Stromes Verpuffung eintritt und der die Elektroden tragende Stopfen aus der Flasche herausgeschleudert wird. Jedoch tritt eine solche Explosion erst ein, wenn der Gehalt des Gases an Methan die untere Explosionsgrenze, also 6 Vol.-Proz. erreicht hat und die Temperatur des glühenden Platindrahts eine sehr hohe ist. Für die Untersuchung derartiger Gasgemische, deren hoher Methangehalt sich übrigens schon bei der Probenahme durch seine Einwirkung auf die Grubenlampe zu erkennen giebt, ist die Methode nicht geeignet.

Beispiel.

$B = 740$ mm.
$t = 19^0$.
Titer der Oxalsäure: normal: 1 cc = 1 cc Kohlensäure.
Titer des Barytwassers: 1 cc = 1,03 cc Oxalsäure
= 1,03 cc Kohlensäure.
Inhalt der Absorptionsflasche = 2000 cc
Inhalt der Elektroden = 8 cc
Sperrwasser = 10 cc } = 43 cc
Angew. Barytwasser = 25 cc
Zur Untersuchung verwendet: 1957 cc; korrigirt: 1749 cc.
25 cc Barytwasser
erfordern: 25,75 cc Oxalsäure = 25,75 cc Kohlensäure.
Beim Rücktitriren
verbraucht: 10,20 cc Oxalsäure = 10,20 cc Kohlensäure.
Differenz: 15,55 cc Oxalsäure = 15,55 cc Kohlensäure.
Erhalten in 1749 cc des untersuchten Gases
15,55 cc Kohlensäure = 0,89 Vol.-Proz.
Ursprünglich vorhandene Kohlensäure (in besonderer Probe bestimmt nach Hesse) = 0,31 Vol.-Proz.
Demnach gefunden = 0,58 Vol.-Proz. Methan.

Probeeintrag in das Arbeitsjournal.

Ort der Probenahme: *Förderschacht, 380 m unter Tage.*
Zeit der Probenahme: *1. März 1900, 4*[30] *N.*

Temperatur des Arbeitsraumes: *19°*
Barometerstand über Tage: *720* mm
Titer des Barytwassers: *1* cc = *0,96* cc Oxalsäure = *0,96* cc Kohlensäure.

A. Bestimmung des Sauerstoffs.

Angewendetes Gasvolumen: *100,0* cc
Nach Absorption mit Phosphor: *81,1* cc
Volumabnahme: *18,9* cc = *18,9* Vol.-Proz. Sauerstoff.

B. Bestimmung der Kohlensäure.

Inhalt der Absorptionsflasche: *1022* cc
Angewendetes Barytwasser: *20* cc
Zur Untersuchung verwendet: *1002* cc = *867* cc korrigirt.
20 cc Barytwasser erfordern *19,2* cc Oxalsäure.
Beim Rücktitriren verbraucht: *15,9* cc „
Differenz: *3,3* cc = *0,38* Vol.-Proz. Kohlensäure.

C. Bestimmung des Methans.

Inhalt der Absorptionsflasche: *1960* cc
Inhalt der Elektroden *8* cc, Sperrwasser *10* cc, Angew. Barytwasser *25* cc } *43* cc
Zur Untersuchung verwendet: *1917* cc = *1671* cc korrigirt.
25 cc Barytwasser erfordern: *24,0* cc Oxalsäure.
Beim Rücktitriren verbraucht: *10,2* cc „
Differenz: *13,8* cc = *0,83* Vol.-Proz. Kohlensäure.
Unter B. gefunden = *0,38* „ „
Demnach = *0,45* Vol.-Proz. Methan.

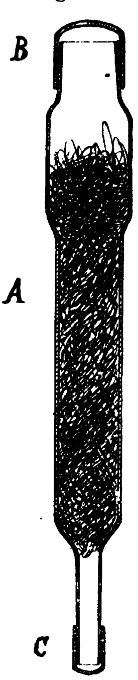
Gefunden: Sauerstoff = *18,9* Vol.-Proz.
Kohlensäure = *0,38* „
Methan = *0,45* „

Staubbestimmung.

Nachdem die wichtige Rolle, welche der Kohlenstaub bei den Schlagwetterexplosionen spielt, erkannt worden ist, hat die Bestimmung des schwebenden Kohlenstaubs, abgesehen von hygienischen Rücksichten, Interesse gewonnen für die Beurtheilung der Sicherheit einer Grube.

Die Ausführung einer Kohlenstaubbestimmung gestaltet sich zu einer sehr einfachen Operation. Man braucht nur ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden Luft durch eine mit geeignetem Filtermaterial beschickte und voher gewogene Röhre zu saugen und die Gewichtszunahme zu ermitteln, welche die Röhre dabei erfahren hat. Durch Umrechnung erhält man dann die in einem Cubikmeter enthaltene Menge Staub. Dem kleinen Apparate giebt man zweckmässig nebenstehende Form (Fig. 20). Er besteht aus einer Röhre *A* von etwa 15 mm Weite, welche an ihrem unteren Ende zu einer 3 cm langen, engen Röhre ausgezogen und in der Nähe ihres oberen Endes etwas erweitert ist; sie kann durch zwei aufgeschliffene Glaskappen, *B* und *C*, verschlossen werden. Als Filtermaterial verwendet man am besten gekrempelte Baumwolle, womit man die Röhre soweit vollstopft, dass die erweiterte Stelle noch zur Hälfte gefüllt ist. Auf diese Weise erhält man eine Filterschicht von 10 cm Länge. Die so vorgerichteten Röhren bewahrt man zu je zweien oder dreien in einem mit Korkplatten ausgekleideten Kästchen auf, dessen Länge so bemessen ist, dass die Röhren genau hineinpassen und die Kappen während des Transports nicht abfallen können. Die Röhren werden stets in verschlossenem Zustande gewogen.

Fig. 20.



Die Staubbestimmung verbindet man am einfachsten mit der Entnahme der Wetterprobe, indem man einen Sammelcylinder von 10 l Inhalt (Fig. 2) als Aspirator benützt. An Ort und Stelle, wo die Probenahme stattfinden soll, vertauscht man den Vollpfropf der unteren Tubulatur des mit Wasser gefüllten Cylinders in umgekehrter Stellung mit einem durchbohrten Kautschukstopfen, der eine Glasröhre mit Schraubenquetschhahn-Verschluss enthält. Alsdann hängt man das Gefäss an einer geeigneten Stelle auf, entfernt von der gewogenen Filtrirröhre die beiden Kappen, schiebt den ausgezogenen Theil der Röhre durch einen durchbohrten Kautschukstopfen, sodass das Ende genau mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet und setzt die so vorgerichtete Röhre fest in den oberen Tubus des Blechcylinders ein mit der Vorsicht, dass das Ende der Röhre nicht vom Wasser benetzt wird. Durch Oeffnen des Schraubenquetschhahnes bewirkt man hierauf den Ausfluss des Wassers und damit das Ansaugen der Luft. Natürlich kann man auch, wenn die örtlichen Verhältnisse dies wünschenswerth erscheinen lassen, anstatt die Filterröhre direkt auf den Sammelcylinder aufzusetzen, dieselbe durch einen Gummischlauch mit einer durch den durchbohrten Stopfen geschobenen Glasröhre verbinden und die Gasprobe in beliebiger Höhe entnehmen. Ist der Wasserausfluss beendet, so verschliesst man die Röhre mit den Glaskappen und bringt sie über Tage zur genauen Abwägung. Die Gewichtszunahme ergiebt die in 10 l enthaltene Menge Kohlenstaub in grubenfeuchtem Zustande. Ein Trocknen des Kohlenstaubs vor der Wägung, das leicht geschehen kann, indem man einen durch konzentrirte Schwefelsäure getrockneten Luftstrom längere Zeit durch die Röhre saugt, erscheint nicht nothwendig, da es sich praktisch doch nur um die Bestimmung grösserer Staubmengen handelt, wobei eine kleine Differenz von einigen Prozenten nicht in Betracht kommt.

Sollte die Baumwolleschicht ihrer ganzen Länge nach schwarz gefärbt sein, so wäre zu befürchten, dass ein Theil des Kohlenstaubs durch das Filter hindurchgerissen worden wäre. Durch dichteres Stopfen der Baumwolle und Verlangsamung des Wasserausflusses lässt sich Abhülfe schaffen. Die Baumwollefüllung ist für jede Bestimmung zu erneuern.

IV. Einrichtung des Arbeitsraumes.

Nur ausnahmsweise kann der Gehalt von Grubenwettern an einem gewissen Gasbestandtheile an Ort und Stelle der Probenahme, in der Grube selbst, bestimmt werden; in der Regel ist es nothwendig, die Untersuchung der entnommenen Wetterprobe über Tage vorzunehmen. Es ist dann wünschenswerth, wenn dies in einem eigenen, zweckentsprechend eingerichteten Raume geschehen kann.

Bei der Auswahl des Arbeitslokales ist insbesondere darauf zu achten, dass dasselbe eine möglichst gleichmässige, keinen starken Schwankungen unterworfene Temperatur besitze; daher ist ein nach Norden gelegenes Zimmer, das nicht der Einwirkung direkter Sonnenstrahlen ausgesetzt ist, vorzuziehen. Ueberhaupt ist es nothwendig, dass die Temperatur der Gasprobe während der Untersuchung möglichst konstant bleibe. Am besten ist es, in ungeheiztem Zimmer zu arbeiten, wenn dies aber nicht angängig ist, für gleichmässige, wenn möglich indirekte Heizung Sorge zu tragen. Alle Flüssigkeiten, mit welchen die Gase in Berührung kommen, wie Sperrwasser, Absorptionslösungen etc., müssen die gleiche Temperatur wie der Arbeitsraum haben, wesshalb man sie in diesem selbst aufbewahrt. Um immer Wasser von der Zimmertemperatur zur Verfügung zu haben, bringt man in etwa 1 m Höhe über dem Arbeitstische ein Wasserreservoir aus Zink- oder auch verzinktem Eisenblech an, das am Boden entweder einen Hahn mit Schlauchansatz oder auch eine Tubulatur besitzt, in der mittels durchbohrten Pfropfens ein knieförmig nach abwärts gebogenes Glasrohr

befestigt ist, das einen Gummischlauch trägt, welcher in ein Stück Glasrohr endet und durch Quetschhahn verschlossen werden kann (siehe Fig. 18). Ausser Gebrauch steckt man das Mundstück in einen an der Wand befestigten Glasnapf. Das Reservoir füllt man von Zeit zu Zeit mit destillirtem Wasser, das ja fast auf jeder Grube in Form von Kondensationswasser einer Dampfmaschine vorhanden ist. Dabei muss jedoch Sorge getragen werden, dass dasselbe nicht durch Schmieröl verunreinigt ist.

Einen Arbeitstisch, auf welchem man alle Messungen, Titrationen etc. vornimmt, stellt man am Fenster auf, während andere Operationen, wie das Verbrennen des Methans, auf einem weniger günstig beleuchteten Tische ausgeführt werden können.

Barometer und Thermometer gehören zur unbedingt nothwendigen Ausrüstung auch des einfachsten Grubenlaboratoriums. Die gewöhnlichen Birnbarometer sind zu genauen Messungen nicht zu gebrauchen. Am besten bedient man sich eines Bunsen'schen Heberbarometers mit auf dem Barometerrohre selbst eingeätzter Skala oder auch eines verglichenen guten Aneroidbarometers. Das Thermometer soll mindestens in halbe Grade getheilt sein und wird zweckmässig am Barometer selbst aufgehangen. Dass dieser Apparat dann nicht in der Nähe des Ofens seinen Standpunkt erhalten darf, während die Gasmessungen am Fenster vorgenommen werden, ist selbstverständlich.

Als Elektricitätsquelle zur Erhitzung des Platindrahtes bei der Methanbestimmung verdienen Akkumulatoren entschieden den Vorzug vor allen anderen, insbesondere wegen der Gleichmässigkeit des von ihnen gelieferten Stromes und der Bequemlichkeit der Handhabung. Ihre Anwendung ist möglich, wenn entweder auf der Grube selbst Maschinenstrom zur Verfügung steht oder anderweitig Gelegenheit zum Laden derselben geboten ist. Im letzteren Falle bedient man sich transportabler Akkumulatoren. Um einen Platin-

draht von 3,5 mm Stärke und 7 cm Länge zum Glühen zu bringen, ist ein Strom von 7—8 Ampère erforderlich, welcher bei einer Spannung von 4 Volt entsteht. Es genügen daher zwei hintereinander geschaltete Zellen, deren Kapazität man nicht zu klein wähle. Eine Analyse erfordert etwa vier Ampèrestunden aus jeder Zelle. Darnach und nach der Anzahl der innerhalb einer bestimmten Zeit auszuführenden Schlagwetteranalysen lässt sich die erforderliche Kapazität leicht berechnen. Zu berücksichtigen ist, dass die Akkumulatorzellen niemals ganz ausgebraucht werden dürfen, dass aber auch bei längerem Stehen ohne Benützung ihre Wirkung zurückgeht.

Ist die Anwendung von Akkumulatoren ausgeschlossen, so benützt man am besten grosse Bunsenelemente. Zwei derselben, hintereinander geschaltet, liefern die nothwendige Spannung. Da dieselbe jedoch nach einiger Zeit abnimmt, so empfiehlt es sich, ein drittes Element in Reserve zu haben, welches man noch einschaltet, wenn das Glühen des Platindrahtes nachzulassen beginnt. Bei längerer Benützung von Bunsenelementen werden die auftretenden Säuredämpfe lästig, wesshalb man die Batterie gerne ausserhalb des Arbeitsraumes aufstellt und den Strom durch starke Kupferdrähte nach zwei am Arbeitstische befindlichen Klemmen führt. Man giesse die Säure erst unmittelbar vor dem Gebrauche ein und entleere sie gleich darnach wieder; auf diese Weise kann sie wiederholt benützt werden. Ist die Amalgamirung der Zinkcylinder defekt geworden, so gebe man einige Tropfen Quecksilber in die Flüssigkeit. Andernfalls werde dieselbe wie auch die Säure sehr bald aufgebraucht.

Zum Abwägen der Reagentien, auch des Bariumhydroxyds, genügt eine gute Tarirwaage kleineren Modells; um jedoch die zur Darstellung einer gasnormalen Lösung von Oxalsäure nöthige Menge dieser Substanz abzuwägen, bedarf es einer exakten Waage, welche bei einer Tragfähigkeit von 50 g

noch eine Empfindlichkeit von mindestens 1 mg besitzt. Eine eigentliche Analysenwaage in Glasgehäuse ist nicht unbedingt erforderlich. Zur Noth kann man sich auch mit einer guten Apotheker-Handwaage behelfen. Jedenfalls ist es rathsam, die Waage nicht in demselben Raume aufzubewahren, wo durch Elemente Säuredämpfe entwickelt werden und dieselbe durch einen übergestülpten Pappkasten vor Staub zu schützen.

Werden titrimetrische Bestimmungen von Kohlensäure oder Methan nicht so häufig ausgeführt, dass sich die Beschaffung einer guten Waage lohnte, dann kann man auch anstatt der reinen Oxalsäure gleich die fertige gasnormale Lösung von einer chemischen Fabrik beziehen.

Bezüglich des Apparateninventars eines Gruben-Laboratoriums lassen sich allgemein gültige Vorschriften nicht geben; dasselbe wird sich nach dem Umfange der auszuführenden Untersuchungen richten müssen. Beschränkt man sich auf die Bestimmung von Methan und Kohlensäure, so genügt ein Hesse'scher und ein Winkler'scher Apparat, welche ja fast das gleiche Zubehör erfordern. Sollen vollständige Wetteranalysen ausgeführt werden, so muss dazu noch der Hempel'sche Apparat treten. Unter gewissen Umständen, z. B. in sogenannten schlagwetterfreien Gruben, die aber viel Kohlensäure enthalten, wie auch in Braunkohlengruben, kann sogar ein Winkler'scher Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure allein genügen.

Aus dem nachfolgenden Verzeichnisse der bei der Untersuchung von Grubenwettern gebrauchten Apparate nebst Zubehör wird der Bergingenieur leicht die für seine Zwecke nothwendige Auswahl treffen können.

Verzeichniss

der

zur chemischen Untersuchung von Grubenwettern

nöthigen Apparate nebst Zubehör.*)

Zur Probenahme: Mehrere Sammelgefässe aus Zinkblech zu 5 und 10 l Inhalt mit Kautschukstopfen oder Hebelverschluss.

1 Stativ zum Aufhängen der Cylinder.

Ein Paar durchbohrte Kautschukstopfen mit gebogenen Glasröhren nebst 2 Schraubenquetschhähnen.

Zur gasvolumetrischen Analyse: 1 Hempel'sche Bürette mit Verbindungsschlauch und 10 cm langem Glasrohr.

1 einfache Hempel'sche Pipette für Kalilauge.

1 Phosphorpipette.

2 zusammengesetzte Pipetten für Pyrogallussäure und Kupferchlorür.

1 Holzbänkchen.

Mehrere Verbindungskapillaren.

Einige kleine Quetschhähne.

Einige Glasstäbchen und kleine Korkstöpsel zum Verschliessen der Gaspipetten.

---

*) Sämmtliche Apparate nebst Zubehör und Reagentien werden von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, Carolinenstr. 13, geliefert.

1 m starkwandigen, engen Kautschukschlauch von etwa 2 mm innerem und 6 mm äusserem Durchmesser.*)

Dünner umsponnener Kupferdraht zum Festschnüren der Schläuche.

Reagentien: Kaliumhydroxyd pur.
Phosphor in dünnen Stangen,
Pyrogallussäure,
Kupferchlorür,
Salmiak,
Ammoniak conc.

Oder: 1 Lindemann - Winkler'scher Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs und 1 Winkler'scher Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure.

Zur titrimetrischen Analyse: 2 Absorptionsflaschen zu ca. 1000 und 2 zu ca. 2000 cc mit Kautschukstopfen und Glasstabverschlüssen (für Kohlensäurebestimmung nach Hesse und Methanbestimmung nach Winkler).

2 dazu gehörige Elektrodenpaare mit 3fach durchbohrtem Kautschukstopfen und einem Glasstabverschluss.

Einige Platindrähte, 0,35 mm dick und 8 cm lang.

1 Kühlgefäss aus Zinkblech mit Halter.

Eine Zu- und Abflussbürette, in $^1/_{10}$ cc getheilt, mit 10 cm langer Ausflussspitze und Schwimmer.

1 Vorrathsflasche für gasnormales Barytwasser mit Hebervorrichtung und Natronkalkröhre.

1 Glashahnbürette zu 30 cc, in $^1/_{10}$ cc getheilt, mit 10 cm langer Ausflussspitze. 1 Messpipette zu 10 cc.

*) Kautschukschläuche werden beim Aufbewahren in kalten Räumen häufig hart und steif; sie nehmen ihre Geschmeidigkeit wieder an, wenn man sie an einen warmen Ort bringt oder in einem Gefässe mit lauwarmem Wasser übergiesst.

1 kleiner Trichter.
Einige con. Kölbchen.
Als Elektricitätsquelle: Entweder 2 Akkumulatorzellen oder 3 grosse Bunsenelemente mit Klemmschrauben.
Einige Meter 1 mm starken Kupferdraht mit Guttapercha-Isolation.
1 Messkolben zu 1 l mit Glasstöpsel.
Eine Waage mit Gewichtssatz.
Reagentien: Bariumhydroxyd kryst.
Oxalsäure kryst. chem. rein.
Phenolphtaleïnlösung 1:1000.

Zur Kohlenstaubbestimmung:

Ein Kästchen mit 2 Filtrirröhren.

Zu allgemeinen Zwecken:

1 gutes Barometer.
1 Thermometer von 0—30° C., in $^1/_2$ Grade getheilt.
Mehrere Literflaschen mit Glasstöpsel.
Einige Meter gewöhnlichen Gummischlauch von etwa 4—5 mm innerem Durchmesser.

Register.

Ablesung, 49, 53.
Absorptionsflasche von bekanntem Inhalte, 67.
Absorptionsgefässe, 46.
Absorptionsmittel für Kohlenoxyd, 59.
— Kohlensäure, 56, 62.
— Sauerstoff, 43, 44.
Aethan, 24.
Akkumulatoren als Elektricitätsquelle, 83.
Aneroïdbarometer, 83.
Apparat zur **Bestimmung** des Methans nach **Winkler**, 72.
— — der Kohlensäure nach **Hesse** 68.
— — „ „ „ **Winkler** 58.
— — des Kohlenstaubs, 79.
— — des Sauerstoffs nach **Lindemann-Winkler** 54.
— gasvolumetrischen Analyse nach **Hempel**, 45.
Arbeitsraum, Einrichtung desselben, 82.
Argon, 14.
Aureole, 20.

Bariumhydroxyd als Absorptionsmittel, 62.
Barometer, 83.
Barytwasser, Aufbewahruug desselben, 64.
— Herstellung, 63.
Bestimmung, gasvolumetrische, 43.
— titrimetrische, 60.
— durch Verbrennung, 21, 71.
Blak damp, 13.
Bläser, 16.
Brandwetter, 26, 29.
Bürette für Gase, 45.
— Flüssigkeiten, 64, 67.

Correction, 41.

Dreiwegehahn, 54.
Druck, Einfluss auf das Gasvolumen, 41.
— mittlerer, 42.

Einrichtung des Arbeitsraumes, 82.
Elektricitätsquelle, 83.
Elemente, 84.
Entzündungstemperatur eines Methan-Luftgemisches, 18.
— Wasserstoff-Luftgemisches 32.
Explosionsgrenzen schlagender Wetter, 19.
Explosionsmaximum, 19.

Feuchtigkeit, Berechnung derselben, 34.
— Gehalt der Luft an, 35.

Gasanalyse, volumetrische, 43.
— titrimetrische, 60.
Gasbürette, 45.
Gaspipetten, 45.
Gasproben, Wegnahme der, 36
Gasvolumina, Reduktion auf den Normalzustand, 41.
Glashahnbürette, 67.
Grubengas, 15.
Grubenwetter, Bestandtheile der, 7.

Hämoglobin, Verhalten zu Kohlenoxyd, 30.
— — Sauerstoff, 11.
Heberbarometer, 83.
Heizung des Arbeitsraumes, 82.

Indiciren, 20.
Indikatorlampe, 21.

Kalilauge, Herstellung derselben, 56.

Kaliumhydroxyd als Absorptionsmittel, 28.
Kohlenoxyd, 28.
— Bestimmung, 59.
— Eigenschaften, 29.
— Erkennung, 30, 31.
— Vorkommen, 29.
Kohlensäure, 24.
— Bestimmung, gasvolumetrische, 57, 58.
— — titrimetrische, 62.
— Eigenschaften, 26.
— Vorkommen, 24.
Kohlenstaub, Bestimmung 79.
— Verhalten, 22.
Kohlenwasserstoffe, 17, 24.
Krebsen, 16.
Kupferchlorür als Absorptionsmittel, 30.
— Herstellung der Lösung von, 59.

Meniscus, 49.
Messen der Gase, 42.
Messgefässe, 42.
Methan, 15.
— Bestimmung, 70.
— Eigenschaften, 17.
— Vorkommen, 15.

Nachschwaden, 26, 29.
Naturgas, 17.
Normalvolumen, Reduktion auf das, 41.
Normalzustand der Gase, 41.

Oxalsäure, gasnormale Lösung von, 66.
Oxyhämoglobin, 11.

Phenolphtaleïn als Indikator, 67.
Phosphor als Absorptionsmittel, 9, 43.
Phosphorpipette, 47.
Probenahme, 36.
— Gefässe zur, 37, 38.
Propan, 24.
Pyrogallussäure als Absorptionsmittel, 10.
Pyrogallussaures Kalium, Herstellung einer Lösung von, 44.

Reduktion der Gasvolumina, 41.
Rücktitriren, 62.

Sammelgefäss für Wetterproben, 38.
Sauerstoff, Bestimmung, 43, 54.
— Eigenschaften, 8.
— Vorkommen, 7.
Schlagwetter, 18.
Schwefelwasserstoff, 33.
— Eigenschaften, 33.
— Vorkommen, 33.
Schweflige Säure, 34.
Schwimmer, 65.
Sicherheitslampe, 18
Staubbestimmung, 79.
Staubexplosionen, 23.
Stickstoff, 12.
— Eigenschaften, 14.
— Vorkommen, 13.
Sumpfgas, 15.

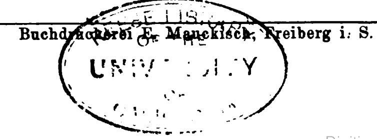
Temperatur, Einfluss auf das Gasvolumen, 41.
— mittlere, 41.
Tension des Wasserdampfes, 41.
Thermometer, 83.
Titrimetrische Bestimmung der Gase, 60.
Titriren, 61.
Transportgefäss für Wetterproben, 38.

Verbindungskapillare, 50.
Verbrennung, 8.

Waage, 85.
Wasserdampf, 34.
Wassergehalt der Luft, 34.
Wasserreservoir, 82.
Wasserstoff, 31.
— Eigenschaften, 32.
— Vorkommen., 31.
Wetter, matte, 8.
— schlagende, 18.
— schwere, 26.
Wetterindikatoren, 21.
Wetterproben, Wegnahme derselben, 36.
Wetterströme, 36.

Zu- und Abflussbürette, 64.

Buchdruckerei E. Mauckisch, Freiberg i. S.




TN305
S7
95391

